Énergie, Mines et Ressources Canada
Energy, Mines and Resources Canada

Nº 85-6F

RAPPORT DE CANMET

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN VERRE DES CENDRES VOLANTES ET DES LAITIERS FERREUX

E. DOUGLAS, P. MAINWARING, M. VAN ROODE et R.T. HEMMINGS

CANMET
Canada Centre for Mineral and Energy Technology
Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

Canada

87-05799/

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN VERRE DES CENDRES VOLANTES ET DES LAITIERS FERREUX

E. DOUGLAS, P. MAINWARING, M. VAN ROODE et R.T. HEMMINGS

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRE DES SCIENCES MINÉRALES

RAPPORT DU CANMET 85-6F

OCTOBRE 1985

98pp

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987

En vente au Canada par l'entremise des

Librairies associées
et autres libraires

ou par la poste auprès du

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa (Canada) K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/85-6F au Canada: $7.25

ISBN 0-660-92097-2 à l'étranger: $8.70

Prix sujet à changement sans préavis

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN VERRE DES CENDRES VOLANTES ET DES LAITIERS FERREUX

E. Douglas[1], P. Mainwaring[2], M. van Roode[3], et R.T. Hemmings[4]

RÉSUMÉ

En Amérique du Nord, on s'intéresse de plus en plus aux propriétés pouzzolaniques et au pouvoir agglutinant de certains déchets minéraux ainsi qu'à leur utilisation possible comme produit de remplacement partiel du ciment portland dans le béton, soit sous forme de constituants dans les ciments mélangés ou comme adjuvants minéraux au béton.

La plupart des déchets minéraux sont réactifs lorsqu'ils sont dans un état vitreux. Il semble donc possible de formuler une théorie générale, applicable à tous ces sous-produits, pour expliquer le comportement des matières vitreuses quand elles sont incorporées au ciment portland.

Le but de cette étude était de trouver un procédé précis pour mesurer le contenu en verre des déchets minéraux afin d'expliquer leur comportement dans les bétons conçus pour des constructions marines. Diverses méthodes ont été utilisées pour mesurer le contenu en verre de neuf cendres volantes et de deux laitiers de hauts fourneaux. La marche à suivre pour l'utilisation de deux techniques de diffraction des rayons X a été mise au point au cours de cette étude et est applicable à tous les déchets minéraux vitreux. D'autre part, la méthode quantitative par diffraction des rayons X pour évaluer le contenu en verre d'un matériau contenant certaines phases cristalines peu communes peut demander beaucoup de temps. Une méthode non cristalline de diffraction des rayons ne peut être utilisée dans les cas de matériaux qui ne peuvent être vitrifiés par trempe rapide.

---

[1]Chercheur scientifique, Section de matériaux de construction et [2]Chef, Section de la minéralogie appliquée, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

[3]Chercheur scientifique, Fondation de recherche de l'Ontario. Adresse actuelle: Solar Tubines Inc., San Diego (Californie).

[4]Chef de projet, Fondation de recherche de l'Ontario, Mississauga (Ontario) L5K 1B3.

DETERMINATION OF GLASS CONTENT
IN FLY ASHES AND BLAST-FURNACE SLAGS

E. Douglas[1], P. Mainwaring[2], M. van Roode[3], and R.T. Hemmings[4]

SYNOPSIS

In North America, there is an increased interest in the pozzolanic and cementitious properties of mineral wastes and in the potential for using these wastes as partial portland-cement replacement in concrete, either in the form of blended cement or as mineral admixtures at the mixer.

Most waste materials are reactive when in a glassy state. A general theory, common to all these by-products, should explain the behaviour of glassy materials incorporated in portland cement in concrete.

The purpose of this study was to find an accurate procedure to measure glass content in mineral wastes in order to predict their behaviour in concrete for offshore construction. A number of methods were used for measuring glass content in nine fly ashes and two blast furnace slags. The methodologies for two X-ray diffraction techniques were developed in this study. These two techniques are applicable to all classes of glassy waste materials. On the other hand, the quantitative X-ray diffraction method to evaluate the glass content of a material with a number of uncommon crystalline phases may be a very time-consuming technique. The non-crystalline X-ray diffraction approach cannct be used for materials which cannot be vitrified through rapid quenching.

---

[1]Research Scientist, Construction Materials Section and [2]Head, Process Mineralogy Section, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa, K1A 0G1.

[3]Research Scientist, Ontario Research Foundation, Present address: Solar Turbines Inc., San Diego, California.

[4]Project Manager, Ontario Research Foundation, Mississauga, Ontario, L5K 1B3.

REMERCIEMENTS

Ce projet a été entrepris sous l'égide de CANMET par l'Ontario Research Foundation (ORF), et correspond au contrat numéro 155Q23440-3-9193. Les auteurs tiennent à remercier les membres du comité directeur pour ce programme, Dr P.K. Mehta, professeur à l'Université Berkeley de Californie, Dr D.M. Roy, professeur au Pennsylvania State University, Dr V.S. Ramachandran Chef de la Section des matériaux de construction, Conseil national de recherches du Canada, et Dr V.M. Malhotra, Chef de la Section des matériaux de construction, CANMET, pour leurs nombreux conseils et suggestions utiles au cours des réunions d'analyse de ce programme.

Les principaux chercheurs à l'ORF étaient Dr M. van Roode et Dr R.T. Hemmings. Dr V.M. Malhotra et Dr E. Douglas ont servi d'autorité scientifique dans le cadre de ce programme.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ i

SYNOPSIS iii

REMERCIEMENTS v

INTRODUCTION 1

PROVENANCE ET PRODUCTION DES SOUS-PRODUITS CIMENTAIRES ET POUZZOLANIQUES 1

Laitiers 1

Cendres volantes 2

Fumée de silice 3

MESURES DE LA TENEUR EN VERRE: INFORMATION GÉNÉRALE 3

Méthodes pour déterminer la teneur en verre 3

Techniques utilisant les rayons X 3

Détermination quantitative aux rayons X (méthode DQRX)..... 3

Méthodes de dispersion non cristalline 4

Méthode de l'intensité amorphe 4

Méthode de la bosse amorphe 4

Méthode de dispersion amorphe-cristalline 4

Méthode d'intensité différentielle 4

Techniques optiques 5

Analyse de particules de McMaster 5

Méthode optique d'Afrique du Sud 5

Méthode optique de Parker et Nurse 5

Méthode optique de Rheinhausen 5

Techniques spectroscopiques 5

Méthode automatisée de réflexion des ultraviolets 5

Méthode aux ultraviolets de Rheinhausen 5

Techniques aux infrarouges 6

Résonance magnétique nucléaire 6

Techniques électro-optiques 6

Techniques en solution 6

Méthode fondée sur la densité 6

Analyse thermique différentielle (ATD) 7

Sélection d'une méthode de détermination de la teneur en verre 7
Techniques de DRX 7
Techniques optiques 7
Techniques spectroscopiques 7
Techniques électro-optiques 8
Méthodes de mesure en solution 8
Méthode par densité 8
Méthode ATD 8
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 8
Matériaux 8
Mesures de densité 8
Analyse de la taille des particules - tamisage humide 8
Analyse d'aire de surface - Blaine 8
Analyse d'aire de surface - B.E.T. 8
Mesure par diffraction des rayons X par des poudres 9
Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)..... 9
Examen optique - Technique McMaster 9
Examen optique - Analyse d'images 9
Analyse électro-optique 9
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 9
Analyse chimique 9
Détermination des poids spécifiques 10
Analyse de taille de particules - Tamisage humide 10
Analyse d'aire de surface - Blaine 10
Analyse d'aire de surface - B.E.T. 10
Mesure de la teneur en verre (1): Examen optique par analyse d'images 10
Mesure de la teneur en verre (2): Analyse électro-optique 10
Mesure de la teneur en verre (3): Technique McMaster 11
Mesure de la teneur en verre (4): Méthode quantitative de diffraction des rayons X (DQRX) 11
Faisabilité de l'approche - Étude expérimentale sur le système à base de cordiérite 12
Évaluation préliminaire 12
Application de la méthode DQRX aux cendres volantes - balayages rapides 12

Identification des principales phases cristallines dans les cendre volantes 12
Choix d'une référence 12
Détermination quantitative des phases cristallines et de la teneur en verre 12
Améliorations de la méthode DQRX 13
Sélection de CaF_2 comme substance de référence 13
Réduction de la taille des particules 13
Préparation des courbes de référence 14
Teneur cristalline et teneur en verre des cendres volantes 15
Cendres volantes de Thunder Bay 15
Application de la méthode DQRX aux laitiers ferreux 15
Préparation des courbes de référence 15
Teneur cristalline et teneur en verre des laitiers 15
Mesure de la teneur en verre (5): Méthode de dispersion non cristalline (DRXNC) 16
Faisabilité de l'approche - Étude expérimentale du système de cordiérite 16
Évaluation préliminaire 16
Application de la méthode DRXNC aux cendres volantes - balayages rapides 16
Améliorations apportées à la méthode DRXNC 16
Système de cordiérite 17
Cendres volantes et laitiers 17
Mesure de la teneur en verre (6): Méthode d'intensité différentielle (DRXID) 17
Faisabilité de l'approche - Étude expérimentale du système cordiérite 18
Application de la méthode DRXID à la cendre volante de Wabamun 18
Mesure de la teneur en verre (7): Méthode de la bosse amorphe (DRXBA) 18
Mesure de la teneur en verre (8): Méthode fondée sur la densité 19
Évaluation structurelle par diffraction des rayons X 19
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... 19

DISCUSSION 19
Analyse chimique 19
Poids spécifique 20
Taille des particules et aires de surface 20
Méthodes de détermination de la teneur en verre 21
Comparaison entre les méthodes DQRX et DRXNC 21
Méthode DQRX 21
Méthode DRXNC 22
Analyse électro-optique 23
Études de la structure par diffraction des rayons X 24
Verres au Na_2O-SiO_2 et SiO_2 24
Verres Na_2O-CaO-SiO_2, CaO-SiO_2, CaO-Al_2O_3 et
CaO-Al_2O_3-SiO_2 24
Cendres volantes, laitiers et analogues vitreux 25
Conclusions de l'étude DRX 26
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 26
Composition globale 26
Composition des particules 26
Spectres IRTF des cendres volantes et des laitiers 27
Conclusions de l'étude IRTF 29
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS 29
RECOMMANDATIONS 31
RÉFÉRENCES 33
ANNEXE A - VERRES EXPÉRIMENTAUX POUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X..... 81

TABLEAUX

1. Production annuelle de déchets vitreux au Canada 37
2. Provenance et quantités de laitiers ferreux au Canada 37
3. Provenance et quantités de laitiers d'acier au Canada 38
4. Provenance et quantités de laitiers de fonderies de cuivre, de nickel et de plomb au Canada 38

5. Statistiques de production/utilisation des cendres de charbon: Principales utilisations des cendres dans le monde (1977)* 39

6. Techniques servant à déterminer la teneur en verre 40

7. Méthodes potentiellement utilisables pour la détermination de la teneur en verre 41

8. Composition des cendres volantes et laitiers ferreux 42

9. Poids spécifiques des matériaux étudiés 43

10. Densité, taille des particules et aire de surface des matériaux étudiés 43

11. Comparaison des concentrations de certains oxydes obtenues par analyse MEB/ADRX et par analyse chimique 44

12. Analyse ADRX des oxydes contenus dans une section transversale de cendre volante Wabamun 44

13. Résultats d'une analyse des laitiers Standard et Atlantic* par la méthode modifiée McMaster de la particule individuelle 45

14. Composition minéralogique des cendres volantes canadiennes et des laitiers 46

15. Rapports d'intensités pour les quatre phases et NACl 46

16. Teneurs en phases cristallines et en verre de sept cendres volantes canadiennes 47

17. Paramètres de sédimentation 47

18. Composition des mélanges préparés pour les courbes de référence (en grammes) 48

19. Pics analysés pour les courbes de référence 48

20. Teneur cristalline et teneur en verre de huit cendres volantes canadiennes (% en poids) 49

21. Composition des mélanges préparés pour les cources de référence de la mélilite et de la merwinite (en grammes) 49

22. Pics analysés pour les courbes de référence de la mélilite et de la merwinite 50

23. Teneur cristalline et teneur en verre des deux laitiers ferreux 50

24. Teneurs en verre déterminées par la méthode d'intensité différentielle 51

25. Poids spécifiques de trois cendres volantes et de leurs analogues, déterminés par pycnométrie 51

26. Valeur de $2\theta_{Imax}$ dans l'analyse DRX de neuf cendres volantes, deux laitiers et de leurs analogues vitreux 52

27. Valeurs de la teneur en verre (%) déterminées par diverses méthodes 52

A1. Paramètres de nucléation/cristallisation 85

FIGURES

1. Micrographe optique de la cendre volante de Wabamun dans l'Elvacite (grossissement 137x) 55

2. Micrographe MEB (microscope électronique à balayage) de la cendre volante de Wabamun dans l'Elvacite (grossissement 20 µ) 56

3. Coupe transversale de la cendre volante de Wabamun après décapage ionique 57

4. Une autre vue de la section transversale de la cendre de Wabamun après décapage ionique 58

5. Micrographe MEB (microscopie électronique à balayage) de la zone 3 de la figure 4 avec un grossissement plus grand 59

6. Micrographe MEB (microscope électronique à balayage) d'une plérosphère 60

7. Micrographe MEB (microscope électronique à balayage) de la zone 4 de la figure 4 avec un grossissement plus grand 61

8. Diagrammes DRX des mélanges de cordiérite vitreuse/cordiérie-α utilisés pour déterminer la teneur en verre (méthode DQRX) 62

9. Rapports d'intensités de mélanges de cordiérite vitreuse/cordiérite-α en fonction de la teneur en verre (méthode DQRX)..... 63

10. Courbe de référence pour le quartz-α avec $2\theta = 20,8$; $2\theta' = 28,3$ 64

11. Courbe de référence pour la mullite avec $2\theta = 60,6$; $2\theta' = 28,3$ 65

12. Courbe de référence pour la magnétite 2θ = 30,1; 2θ' = 28,3 66

13. Courbe de référence pour l'hématite 2θ = 24,1; 2θ' = 28,3 67

14. Courbe de référence pour la mélilite 2θ = 31,20; 2θ' = 46,97 68

15. Courbe de référence pour la merwinite 2θ = 31,30; 2θ' = 28,40 69

16. Rapport d'intensité du halo vitreux pour 2θ = 24° en fonction de la teneur en verre pour les mélanges de cordiérite vitreuse/cordiérite-α 70

17. Diagrammes de diffraction RX des mélanges de cendres volantes de Forestburg vitrifiées et dévitrifiées 71

18. Rapport d'intensité du halo vitreux pour 2θ = 25° en fonction de la teneur en verre, pour des mélanges de verre de Forestburg et de verre dévitrifié 72

19. Intensité de dispersion $\bar{I}_x - \bar{I}_o$ à 2θ = 24° en fonction de la teneur en verre, pour des mélanges de cordiérite vitreuse/cordiérite-α 73

20. Intensité de dispersion $\bar{I}_x - \bar{I}_o$ à 2θ = 25° en fonction de la teneur en verre, pour la cendre volante de Wabamun 74

21. Diagrammes DRX reconstitués pour la cendre volante de Wabamun 75

22. Rapport d'intensité de la bosse amorphe en fonction de la référence NaCl (2θ-31,7°) pour des mélanges de cordiérite vitreuse/cordiérite-α 76

23. Diagrammes de diffraction des rayons X de verres de composition Na_2O-SiO_2 77

24. Diagrammes de diffraction des rayons X de verres de composition Na_2O-CaO-SiO_2 et autres 78

25. Spectres IRTF des cendres volantes et des laitiers 79

26. Spectre IRTF de la cendre volante de Sundance dans l'intervalle 4 000-400 cm^{-1} 80

INTRODUCTION

Les déchets minéraux (comme les laitiers ferreux, laitiers de cuivre, de nickel et de plomb, les cendres volantes et les fumées de silice) sont des sous-produits des fours métallurgiques et des centrales électriques. On se débarrasse de la plupart d'entre eux en les déversant dans des dépotoirs ou bien en les utilisant dans des décharges, pour le ballast des chemins de fer, ou dans d'autres utilisations nécessitant un matériau de faible valeur. On observe en Amérique du Nord un intérêt croissant pour les propriétés pouzzolaniques et cimentaires des déchets minéraux et pour leur utilisation possible comme remplacement partiel du ciment portland dans le béton, soit à titre de constituant dans les ciments mélangés, soit sous forme d'adjuvant minéral à l'usine de béton. Cette utilisation des déchets minéraux permettrait de réduire les coûts de fabrication du béton et de faire une meilleure utilisation des ressources disponibles. Elle permettrait également de produire des matériaux plus durables et résistant mieux aux intempéries et aux produits chimiques (1).

Les propriétés pouzzolaniques et cimentaires de ces matériaux ne dépendent ni de leur provenance ni de leur composition chimique mais plutôt de leur composition minéralogique et de leurs caractéristiques particulaires (2).

La composition chimique de ces matériaux indique qu'ils contiennent essentiellement les mêmes éléments, mais leurs propriétés peuvent varier considérablement. La plupart des déchets minéraux sont réactifs quand ils sont à l'état vitreux. Il semblerait donc possible de formuler une théorie générale commune à tous ces produits, laquelle pourrait expliquer le comportement des matières vitreuses lorsqu'elles sont incorporées au ciment portland dans le béton.

Cette étude a pour objectif de trouver une méthode précise de mesure de la teneur en verre des déchets minéraux en vue d'expliquer leur comportement dans le béton portland utilisé dans les constructions maritimes.

Ce rapport donne une brève description des déchets minéraux, suivie d'un exposé des diverses méthodes disponibles pour mesurer la teneur en verre.

L'étude porte essentiellement sur les expériences réalisées sur les laitiers ferreux et les cendres volantes, et en fait une analyse complète. Tous les déchets minéraux intervenant dans cette étude proviennent du Canada, à l'exception d'un laitier ferreux qui provient des États-Unis.

PROVENANCE ET PRODUCTION DES SOUS-PRODUITS CIMENTAIRES ET POUZZOLANIQUES

Au Canada, la production annuelle de déchets minéraux vitreux comme les laitiers, les cendres volantes et les fumées de silice correspond à 12,5 x 10^6 tonnes environ. Le tableau 1 (3,4,5) donne une répartition de cette production selon les diverses catégories.

LAITIERS

On peut classer les laitiers en trois catégories, selon leur origine:

- laitier ferreux
- laitiers d'acier
- laitiers non ferreux.

Le Laitier ferreux est un sous-produit de la fabrication de la fonte brute. Il résulte de la fusion des scories, de la gangue et des cendres de combustible pendant la pyrogénation des minéraux métalliques. Le premier rapport sur l'utilisation des laitiers ferreux date de 1862, lorsque Langens s'aperçut que les laitiers ferreux, granulés après trempe dans l'eau à l'état fondu, avaient de bonnes propriétés cimentaires (6). Depuis lors, les laitiers sont utilisés en Europe pour réduire la consommation d'énergie lors de la fabrication du béton. Le tableau 2 donne une liste des sources et quantités de laitiers ferreux produits au Canada.

On peut distinguer quatre classes générales de laitiers ferreux:

- laitier refroidi à l'air, en grande partie cristallin, utilisé comme agrégat ou comme matériau granulaire de base;

- laitier en mousse ou dilaté, utilisé comme agrégat léger (on ne produit plus ce type de laitier au Canada en raison des problèmes de pollution atmosphérique causés par le H_2S qui se dégage pendant la formation de mousse);

- laitier granulé, formé par trempe rapide du laitier fondu dans l'eau (source principale des laitiers utilisés pour les ciments hydrauliques en Europe, au Japon et aux États-Unis);

- laitier en pastilles, obtenu en dilatant le laitier ferreux fondu sous des jets d'eau et en faisant passer sur un tambour rotatif le matériau pyroplastique obtenu.

Dans les laitiers granulés ou en pastilles, la plus grande partie de la chaux, de la magnésie, de la silice et de l'alumine est à l'état vitreux. Lorsqu'ils sont finement moulus jusqu'à 400 à 600 m^2/kg (méthode Blaine), les laitiers acquièrent des propriétés cimentaires qui rendent leur utilisation possible comme remplacement partiel du ciment portland dans le béton.

Les laitiers d'acier sont produits au cours de la transformation de la fonte brute en acier. Lentement refroidis à l'air, les laitiers d'acier sont pratiquement inertes mais une trempe rapide dans l'eau produit un matériau fortement vitreux qui a des propriétés cimentaires. Le tableau 3 donne les sources et quantités de laitiers d'acier produits au Canada.

La composition des laitiers d'acier varie considérablement (7); c'est pourquoi on ne les utilise pas pour des applications hydrauliques. On les renvoie au fourneau pour récupérer le fer, ou on les utilise comme base de revêtement des autoroutes ou comme remblais granulaires.

Les laitiers non ferreux sont produits dans les fonderies et sont des sous-produits formés lors de la production de cuivre, de nickel et de plomb. Ils contiennent un pourcentage élevé de fer et un faible pourcentage de chaux. On ne sait pas très bien si la granulation accentue leurs propriétés pouzzolaniques (8,9). Le tableau 4 donne les sources et quantités de laitiers non ferreux produits au Canada (10,11).

CENDRES VOLANTES

La cendre volante est un sous-produit formé lors de la combustion du charbon pulvérisé dans les centrales thermiques. Des collecteurs mécaniques ou des précipitateurs électrostatiques séparent la cendre en un fin résidu particulaire avant de la rejeter dans l'atmosphère. La composition chimique de la cendre volante dépend des types de substances minérales contenues dans le charbon utilisé, et de leurs proportions relatives. Plus de 85 % de la plupart des cendres volantes contiennent des composés et verres contenant SiO_2, Al_2O_3, CaO et MgO. La cendre volante utilisée pour ses propriétés pouzzolaniques comme remplacement partiel du ciment portland dans le béton améliore certaines propriétés techniques des matériaux liants.

On peut diviser les cendres volantes en deux catégories:

- Cendres volantes de classe F, à faible teneur en calcium, obtenues lors de la combustion de l'anthracite et des charbons bitumineux, et qui contiennent en général moins de 5 % de CaO et sont principalement composées de verre d'aluminosilicates avec probablement un noyau d'aluminosilicates cristallisés non réactifs (2).

- Cendres volantes de classe C, à haute teneur en calcium, composées principalement de verre de silicate contenant au total 15 à 35 % de CaO, MgO, Al_2O_3 et d'oxyde alcalin, produites lors de la combustion du lignite et des charbons subbitumineux, et ayant des propriétés cimentaires et pouzzolaniques.

Le tableau 5 donne les quantités de cendres de charbon produites et utilisées dans le monde entier (4). On peut voir que sur les $2,6 \times 10^6$ tonnes de cendres de charbon pro-

duites au Canada en 1977, seulement 27,1 % ont été utilisés. En 1981, 21 centrales thermiques au charbon ont produit au total 3,7 x10^6 tonnes de cendres environ, dont 2,5 x 10^6 tonnes de cendres volantes (4).

FUMÉE DE SILICE

La présente étude porte sur la caractérisation des mesures de la teneur en verre des cendres volantes et des laitiers ferreux. Elle a pour objectif d'établir une théorie générale expliquant le rôle des déchets vitreux dans le béton utilisé pour les constructions maritimes. Dans le cadre de cette étude, le terme "laitier" désigne les laitiers ferreux.

MESURES DE LA TENEUR EN VERRE: INFORMATION GÉNÉRALE

MÉTHODES POUR DÉTERMINER LA TENEUR EN VERRE

Plusieurs études ont souligné l'influence importante de la teneur en verre des laitiers sur la résistance du béton contenant ces laitiers. En modifiant les conditions de trempe pour 30 laitiers, Schwiete et Dolbor (12) ont trouvé que le facteur qui avait une importance prédominante sur la résistance était la teneur en verre, mais que des laitiers de teneurs 30 à 40 % pouvaient quand même être utilisés. Smolczyk (13) n'a pas trouvé de relation linéaire entre la teneur en verre et la résistance et Demoulian et al (14) ont montré que les laitiers de teneur en verre supérieure à 95 % avaient une résistance réduite.

Nous ne savons pas toutefois avec quelle précision la teneur en verre peut être mesurée et les résultats donnés par diverses techniques ne concordent pas toujours. Les diverses méthodes de mesure de la teneur en verre dans les laitiers ont été analysées par Hooton (15).

Le tableau 6 donne une liste des diverses méthodes de détermination de la teneur en verre pour des céramiques, polymères, laitiers et d'autres déchets.

Techniques utilisant les rayons X

On utilise des techniques de diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer les teneurs vitreuse ou cristalline de matériaux divers comme les laitiers (15), les poussières minérales (16), le ciment portland (17), les cendres de charbon (18), les vitrocéramiques (19) ou les polymères (20). Toutes les méthodes partent essentiellement de l'hypothèse que les composants cristallins et non cristallins d'un matériau contribuent de manière distincte à l'intensité de dispersion de son diagramme de diffraction des rayons X.

On utilise essentiellement deux approches. Dans la première, on détermine le pourcentage de chaque phase cristalline à partir de la dispersion cristalline et on calcule la teneur en verre par différence. Dans la seconde approche, on calcule directement la teneur en verre à partir du diagramme de dispersion cristalline. Ces deux approches peuvent, en principe, être utilisées pour déterminer la teneur en verre des déchets vitreux.

Détermination quantitative aux rayons X (méthode DQRX)

Dans un échantillon contenant les phases vitreuse et cristalline, on peut déterminer la proportion en masse de chaque phase cristalline en comparant les pics d'intensité pour certaines valeurs du paramètre 2θ au pic d'intensité d'une substance de référence interne. Cette technique est largement utilisée pour mesurer quantitativement les phases cristallines dans les laitiers (15), les poussières minérales (16), le ciment portland (17), les cendres de charbon (18) et les vitrocéramiques (19). Cette méthode, qui permet d'obtenir une précision de ± 5 %, a été décrite en détail par Klug et Alexander (21).

Les facteurs suivants sont essentiels pour que la méthode réussisse:

- la référence interne doit être chimiquement stable; son diagramme de diffraction des rayons X doit comporter plusieurs raies de diffraction marquées, et il ne doit pas y avoir d'interférence des phases cristallines pour que l'identification soit possible;

- les particules doivent être de taille inférieure à 5 µm;

- des courbes de référence doivent être tracées pour améliorer la précision;

- pour améliorer la précision, le temps de comptage doit être suffisant ou bien il faut effectuer des balayages répétés.

À condition de pouvoir identifier les principales phases cristallines, cette technique est particulièrement utile parce qu'elle permet de calculer la teneur en verre par différence et de faire une estimation quantitative de la phase vitreuse en soustrayant de la composition globale la teneur de chaque phase cristalline.

Simons et Jefferey (18) ont utilisé la technique DQRX pour déterminer la teneur cristalline et la teneur en verre de plusieurs cendres pulvérisées provenant du Royaume-Uni et des États-Unis. Les teneurs en verre calculées étaient comprises entre 52 et 87 %.

Avec la technique DQRX, Hooton et Emery ont trouvé des teneurs en verre situées entre 10 et 100 % pour plusieurs laitiers commerciaux provenant de sources diverses (22).

Mehta a utilisé la technique DQRX pour déterminer la proportion de diverses phases cristallines dans des cendres volantes provenant des États-Unis (23).

Méthodes de dispersion non cristalline

Cette approche, dont il existe plusieurs variantes, détermine la dispersion non cristalline avec ou sans utilisation d'une référence interne. On peut également utiliser la dispersion cristalline.

Méthode de l'intensité amorphe

Selon cette méthode, on calcule la teneur en verre en comparant l'intensité du halo amorphe à une valeur de 2θ appropriée correspondant aux échantillons à analyser à l'intensité obtenue pour une référence totalement vitreuse. Sous cette forme, la technique a été utilisée pour déterminer la teneur en verre et la teneur cristalline des vitrocéramiques monophasiques (24). On affirme que la précision de la méthode est au moins de ± 5 %. Cette méthode exige la préparation d'analogues totalement vitreux et d'analogues totalement cristallins du déchet, ayant la même composition globale que ce dernier.

Méthode de la bosse amorphe

Selon cette autre méthode, on calcule la teneur en verre en comparant l'aire du halo amorphe avec celle d'un pic choisi d'une référence interne. Cette approche, appelée "méthode de la bosse amorphe" a servi à déterminer la teneur en verre des pouzzolanes (15).

Puisque l'emplacement et la surface de la bosse dépend de la composition du verre, il est nécessaire de disposer d'une série de verres de référence de compositions variées. De plus, comme l'a fait remarquer Mather (25), le rayonnement du cuivre sur le fer produit un halo dû à une émission secondaire de rayons X par le fer. Cette méthode ne requiert pas de courbes d'étalonnage.

Méthode de dispersion amorphe-cristalline

Cette technique, qui peut être utilisée si l'on ne dispose pas d'une référence absolument amorphe, a été employée pour les polymères. Pour qu'elle soit applicable, il faut (a) disposer d'échantillons de cristallinités très variées et (b) pouvoir tracer une ligne acceptable de démarcation entre la dispersion cristalline et la dispersion amorphe sur un intervalle angulaire comprenant le halo amorphe principal.

En général, les méthodes énumérées ci-dessus donnent des résultats qui concordent assez bien. La méthode de dispersion amorphe-cristalline présente l'avantage de ne pas nécessiter la préparation d'analogues vitreux et cristallins du déchet vitreux.

Méthode d'intensité différentielle

Cette méthode, mise au point par Wakelin et al (26) pour les polymères est fondée sur le calcul d'un indice intégral ou d'un indice de corrélation:

$$\text{Indice intégral: } C_I = \frac{\sum_{2\theta_o}^{2\theta_m} (I_u - I_a)}{\sum_{2\theta_o}^{2\theta_m} (I_c - I_a)}$$

$$\text{Indice de corrélation: } (I_u - I_a) = C_c\,(I_c - I_a + B)$$

où: I_u = Intensité de l'échantillon pour les valeurs de 2θ désignées

I_a = Intensité du polymorphe amorphe au-dessus des valeurs de 2θ

I_c = Intensité du polymorphe cristallin au-dessus des valeurs 2θ.

Les intensités sont mesurées sur de petits accroissements de 2θ (exemple: 0,05°).

Techniques optiques

Les techniques de microscopie optique sont fondées sur le comptage statistique des particules vitreuses et cristallines. Diverses méthodes ont été mises au point pour les laitiers.

Analyse de particules de McMaster

Hooton et Emery (22) ont modifié la méthode élaborée à l'origine par Emery et al (27) pour faire une distinction entre les particules vitreuses transparentes, les particules cristallines biréfringentes et les particules laiteuses opaques. Des granules délavés de -65 µm/+45 µm et immergés dans l'éthylène-glycol sont observés sous une lumière à polarisation croisée, à un grossissement de 400 x. Les particules vitreuses ne transmettent pas la lumière à polarisation croisée (contrairement à la plupart des matériaux cristallins) et ont tendance à émettre une lueur par effet de biréfringence. On a trouvé une bonne corrélation entre cette méthode et la méthode DQRX pour les laitiers.

Méthode optique d'Afrique du Sud

Cette méthode sous lumière à polarisation croisée a été adoptée au Canada par la Standard Slag Cement Company (28). Elle utilise une fraction de -65 µm/+45 µm de laitier moulu immergé dans l'huile de camphre. On suppose que les particules opaques sont vitreuses et que les particules translucides oranges sont cristallines. On a besoin de balayer quatre ou cinq zones de comptage au moins. On a trouvé que cette méthode était très insensible aux variations de la teneur en verre.

Méthode optique de Parker et Nurse

La méthode originale publiée en 1949 (29) est actuellement utilisée sous une forme modifiée par la Frodingham Cement Company en Grande-Bretagne. À l'aide d'un viseur à fils croisés, on examine des grains de laitier de -09 µm/+53 µm immergés dans du bromoforme, à un grossissement de 200 x. Pour obtenir le pourcentage de verre, on soustrait de 100 le pourcentage de particules opaques.

Méthode optique de Rheinhausen

Cette méthode a été mise au point à l'Institut des laitiers ferreux de Rheinhausen, en Allemagne de l'ouest. Une section polie de laitier broyé de -60 µm/+40 µm est fixée dans un matériau poli en plastique. On décape ensuite l'échantillon poli avec 1 % de HNO_3 et des vapeurs de HF. Un oculaire intégrateur sert à compter les composants vitreux et cristallins. Cette méthode a été décrite par Schroder (30).

Techniques spectroscopiques

Plusieurs techniques ont été mises au point pour déterminer la teneur en verre des laitiers, polymères, etc., à partir de la spectroscopie aux ultraviolets et des spectres de vibrations.

Méthode automatisée de réflexion des ultraviolets

Cette méthode, décrite par Foster (31), utilise un spectrophotomètre à ultraviolets (UV) équipé d'une chambre à échantillon solide. La technique mesure le pourcentage d'émission à 590 nm par rapport à une valeur de référence arbitraire correspondant à 100 % de verre. Puisque la référence peut en fait contenir moins de 100 % de verre, il arrive que cette méthode donne des teneurs en verre supérieures à 100 % (31). Hooton et Emery ont signalé que cette technique, qui permet d'identifier des laitiers de faible teneur en verre, risque de donner des résultats erronés pour les laitiers dont la teneur en verre est élevée (28). Un autre inconvénient de cette méthode est qu'il risque d'y avoir interférence avec le rayonnement UV dû aux faibles quantités d'oxydes (32).

Méthode aux ultraviolets de Rheinhausen

Cette méthode a été décrite par Schroder (30). Selon une étude préliminaire de la technique à l'aide d'une source portative de rayons UV, la procédure serait plutôt de nature qualitative. Elle présente également un risque pour les yeux de l'opérateur. Comme dans le cas de la méthode

automatisée de réflexion des UV, la présence d'oxydes en quantités mineures risque de causer des interférences (32).

Techniques aux infrarouges

Bien que l'absorption des infrarouges ne donne pas une bonne évaluation de l'ordre à longue distance ou de la cristallinité, on peut établir une relation entre certaines bandes infrarouges de polymères et les configurations de chaînes moléculaires. Plusieurs chercheurs ont pu établir un lien entre les intensités de certaines bandes infrarouges et la fraction amorphe de polymères (20, 33-35).

Dougherty (36) a utilisé une technique aux infrarouges avec référence interne pour calculer la teneur en verre des laitiers et cendres volantes. Il semble que la corrélation entre cette méthode et d'autres techniques soit bonne pour les laitiers mais mauvaise pour les cendres volantes.

Résonance magnétique nucléaire

Cette technique, qui a donné pour les polymères organiques des résultats qui concordent bien avec les données de DRX, risque de ne pas pouvoir être utilisée pour les verres inorganiques à cause de la température qu'elle exige, qui est supérieure à la température de transition vitreuse pour les polymères organiques (20).

Techniques électro-optiques

La microscopie électronique est bien connue pour déterminer le pourcentage de cristallinité des vitrocéramiques. Carrier (37) a décrit une technique utilisant le microscope électronique à balayage (MEB), par laquelle la phase vitreuse d'une vitrocéramique partiellement dévitrifiée est décapée sélectivement pour laisser en relief la face cristalline. On peut déterminer le pourcentage en volume du matériau cristallin en faisant une analyse d'aire, une analyse linéaire ou un comptage de points sur les électromicrographes. La technique est plus complexe pour les vitrocéramiques ayant plusieurs phases cristallines. Il se peut qu'on ait besoin d'utiliser plusieurs solvants pour attaquer les diverses phases, et le relief obtenu risque souvent d'être complexe. La méthode est applicable si la taille du cristal dépasse 0,1 µm. La teneur en verre est obtenue par différence.

Doherty et Leombruno (38) font la description d'une technique utilisant le microscope électronique classique (MEC) pour déterminer les phases cristallines dans une vitrocéramique par diffraction d'une zone sélectionnée et micrographie à fond noir. On peut photographier le matériau amorphe en plaçant un diaphragme dans le halo amorphe et en prenant une photographie de la zone située en dessous.

La technique MEC peut également être utilisée pour étudier les phases vitreuse et cristalline dans les particules de cendres volantes les plus petites (inférieures au micron) (39). Cependant, des efforts considérables d'adaptation seront nécessaires si l'on veut utiliser ces méthodes de manière courante pour déterminer la teneur en verre de matériaux aussi complexes que les cendres volantes.

Techniques en solution

Hulett et al (40,41) ont décrit une technique selon laquelle les cendres volantes peuvent être quantitativement séparées en trois matrices:

- verre
- mullite-quartz
- spinelle magnétique.

La méthode consiste en un fractionnement par tailles et une séparation magnétique. On élimine des résidus d'aluminosilicate le fer contenant les spinelles et les oxydes, par un traitement à l'HCl concentré. On sépare la phase vitreuse des phases non magnétiques par décapage avec 1 % de HF, ce qui donne un résidu riche en mullite-quartz. La méthode est potentiellement utile parce qu'elle permettra de calculer la teneur en verre et la composition de la phase vitreuse.

Méthode fondée sur la densité

Dans un système, le phénomène de cristallisation s'accompagne d'une augmentation de densité. La teneur en verre en volume peut être représentée par la formule:

$$x_{a,v} = \frac{\ell_c - \ell}{\ell_c - \ell_a}$$

où: ℓ_c = densité cristalline
ℓ_a = densité amorphe
ℓ = densité de l'échantillon inconnu.

La teneur en verre en masse est donnée par la formule:

$$x_{a,m} = \frac{\ell_e \quad (\ell_c - \ell)}{C \quad (\ell_c - \ell_a)}$$

Cette méthode, qui a été utilisé pour les polymères (20), exige que l'on puisse déterminer la densité d'un échantillon entièrement vitreux, celle d'un échantillon entièrement redévitrifié et celle de l'échantillon inconnu. Les résultats obtenus concordent bien avec ceux des techniques de DRX (34).

Cette méthode suppose implicitement que:

- la densité de la phase amorphe est la même dans l'échantillon entièrement vitreux et dans l'échantillon inconnu;
- il n'existe pas de pores dans l'échantillon vitreux ni dans l'échantillon inconnu.

Il semble peut probable que ces conditions soient rigoureusement vérifiées dans le cas des déchets vitreux. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne les cendres volantes qui contiennent des proportions considérables de particules sphériques creuses (cénosphères).

Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette méthode a été utilisée sans grand succès en ce qui concerne les propriétés hydrauliques, en Allemagne et en Afrique du Sud (32,42). Elle consiste à mesurer l'aire de l'exotherme de dévitrification du laitier (800-900°C) pour un poids connu de l'échantillon. Malheureusement, chaque substance minérale a sa propre exotherme (43) et les résultats varient selon la composition chimique du laitier.

Sélection d'une méthode de détermination de la teneur en verre

Pour déterminer la teneur en verre des divers types de déchets vitreux, nous avons utilisé les critères suivants:

- La technique doit pouvoir s'appliquer aux laitiers, aux cendres volantes et aux déchets vitreux.
- La technique doit être accessible et bon marché.
- La technique ne doit pas demander de préparation ni de manutention élaborées.

L'application de ces critères de sélection aux techniques décrites dans les pages précédentes nous a mené à tirer les conclusions suivantes:

Techniques de DRX

Les cinq techniques de DRX citées au tableau 6 sont potentiellement utilisables pour déterminer la teneur en verre des déchets vitreux. La technique DQRX présente l'avantage supplémentaire d'offrir un moyen de calculer la composition vitreuse.

Techniques optiques

Les techniques optiques n'ont qu'un intérêt limité parce qu'elles sont fondées sur la possibilité de séparer les particules vitreuses des particules cristallines. Cette condition n'est pas satisfaisante pour les cendres volantes, dans lesquelles les phases cristallines sont imbriquées dans la matrice vitreuse.

Techniques spectroscopiques

Les méthodes utilisant les UV ne semblent pas utilisables à cause des interférences des oxydes colorants. La méthode de RMN est probablement inutilisable parce qu'elle exige que les mesures soient faites à une température proche du point de transition du verre.

De plus, elle exige un équipement coûteux. La technique infrarouge semble être utilisable, à condition que l'on puisse déterminer les fréquences de vibrations communes à tous les composants d'un système complexe.

Techniques électro-optiques

La microscopie électronique à balayage (MEB) ne semble pas très utile, en raison des faibles dimensions des cristaux dans les cendres volantes. La microscopie MEC peut être utilisée si l'on trouve un moyen d'examiner un échantillon représentatif du déchet vitreux.

Méthodes de mesure en solution

Cette méthode est, au même titre que la technique DQRX, l'une des méthodes potentiellement les plus utiles; elle a été appliquée aux cendres volantes et elle permet d'obtenir la composition vitreuse ainsi que la teneur en verre.

Méthode par densité

Cette méthode mérite d'être étudiée en raison de sa simplicité. Elle exige toutefois que l'on puisse préparer un analogue vitreux et un analogue dévitrifié des déchets vitreux. À cet égard, la technique présente des similitudes avec les techniques de diffusion non cristalline.

Méthode ATD

Cette méthode semble avoir une utilité limitée pour les matériaux homogènes comme les laitiers. Les techniques qui méritent d'être prises en considération sont indiquées au tableau 7.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

MATÉRIAUX

Neuf cendres volantes canadiennes, un laitier canadien et un laitier américain ont été analysés comme suit:

- par fluorescence des rayons X (DRX) pour Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, k_2O, CaO, TiO_2, Fe_2O_3, Ca_2O_3 et MnO_2;
- par plasma à courant continu (PCC) pour B_2O_{-3}, PbO et ZnO;
- par technique en milieu humide, pour SO_2.

On a également déterminé la perte à l'allumage (PA) ainsi que la teneur totale en carbone (tableau 8).

MESURES DE DENSITÉ

Les poids spécifiques des matériaux étudiés ont été mesurés par pycnométrie et par la méthode de Le Chatelier. Ces poids spécifiques ont été déterminés pour les échantillons tels que reçus et pour des échantillons passés pendant 30 minutes au broyeur automatique.

ANALYSE DE LA TAILLE DES PARTICULES - TAMISAGE HUMIDE

L'analyse de taille des particules par tamisage humide a été effectuée comme suit. Les matériaux étudiés ont été rehomogénisés avant les essais. Une masse de 10 g de chaque échantillon a été lavée à l'eau distillée jusqu'à ce qu'un tamis de 45 µm ne laisse plus passer de particules. On a calculé ensuite les pourcentages en masse de substances retenues dans le tamis de 45 µm.

ANALYSE D'AIRE DE SURFACE - BLAINE

L'aire de surface a été analysée par la méthode Blaine pour des cendres volantes de Wabamun et Dalhousie. Les poids spécifiques de ces cendres ont été déterminés par la méthode Le Chatelier avec déplacement d'éthanol.

ANALYSE D'AIRE DE SURFACE - B.E.T.

On a caractérisé, à l'aide d'une analyse d'aire de surface (méthode B.E.T. du point triple) des échantillons d'Al_2O_3 Reynolds (aire de surface connue: 8,0 $m^2.g^{-1}$) ainsi que les matériaux faisant l'objet de cette étude. Les échantillons ont été dégazés pendant une nuit à température ambiante. On a ensuite analysé deux des échantillons (Al_2O_3 Reynolds et cendre volante Wabamun) en utilisant l'azote comme gaz d'adsorption. Les résultats obtenus pour Al_2O_3 Reynolds étant inférieurs aux résultats auxquels on s'attendait,

on a également fait une analyse en prenant du krypton comme gaz d'adsorption. Le dégazage a duré 60 heures à température ambiante et les résultats obtenus pour Al_2O_3 Reynolds étaient plus proches des valeurs présumées. On a par la suite utilisé le krypton pour tous les autres échantillions.

MESURE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X PAR DES POUDRES

On a enregistré des spectres de diffraction de poudres à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un goniomètre, utilisant un rayonnement CuKα avec filtre de nickel, de 40 kV et 30 mA. La gamme des valeurs obtenues était 20-6° à 71° avec une vitesse de balayage de 2°/min pour les balayages rapides. On a également déterminé les intensités de crête pour déterminer la teneur en verre à l'aide d'un balayage rapide et d'un comptage stationnaire (par points).

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

Les spectres infrarouges des matériaux sources tels que reçus ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Les échantillions sont analysés sous forme de pastilles KBr. La cendre volante de Thunder Bay a été également analysée à l'aide d'un spectromètre photo-acoustique et on a observé que le spectre de réflectance IRTF obtenu à l'aide de cette technique était similaire au spectre d'absorption IRTF obtenu en utilisant les pastilles KBr. La préparation des spectres d'adsorption étant plus facile, on a décidé d'utiliser cette technique pour les échantillions.

EXAMEN OPTIQUE - TECHNIQUE McMASTER

On a utilisé la version modifiée de la méthode McMaster d'analyse de particules (ACNOR A363-M1983) pour déterminer les teneurs en verre de deux échantillions de laitiers ferreux intervenant dans cette étude. Les laitiers granulés tels que reçus ont été soumis à un tamisage humide donnant un tamisat partiel -63 µm/+45 µm. Immédiatement avant l'examen, on place une petite quantité d'échantillion sur une glissière en verre et on ajoute une goutte d'éthylène-glycol ou d'huile de camphre. Après avoir placé un couvercle, on agite transversalement pour étaler le fluide et obtenir une seule couche uniforme de particules.

EXAMEN OPTIQUE - ANALYSE D'IMAGES

Des échantillions de boues de cendres volantes homogénéisées ont été préparés à l'aide d'un solution d'isopropanol à 10 % d'Elvacite. Les boues ont été pressées sous forme de tablettes de 2,5 cm de diamètre à l'aide d'une presse à spécimen (Buehler), à 9 000 lb/po^2. Les tablettes ont été mises à sécher pendant 24 heures avant l'examen optique et l'analyse a été réalisée avec un analyseur d'images.

ANALYSE ÉLECTRO-OPTIQUE

Une analyse électro-optique approfondie a été réalisée sur une cendre volante sélectionnée (Wabamun). L'échantillion, placé dans un milieu d'Elvacite sans application d'autre revêtement, a été examiné au microscope électronique à balayage (MEB) parallèlement à une analyse de dispersion des rayons X (ADRX).

Une analyse électro-optique plus approfondie a été réalisée sur une cendre volante de Wabamun dans l'époxy. Le premier examen a été effectué sur des disques découpés de 2,5 cm de diamètre. Afin d'obtenir des renseignements sur l'intérieur des particules de cendres volantes, on a coupé les échantillions en tranches de 1 mm d'épaisseur avant de les soumettre à un décapage ionique à l'argon pendant environ 8 heures. Les échantillions traités ont été revêtus de carbone avant l'examen au microscope électronique à balayage.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

ANALYSE CHIMIQUE

Le tableau 8 donne les résultats de l'analyse chimique des neuf cendres volantes et des deux laitiers ferreux sur lesquels porte cette étude. La composition a été indiquée pour les oxydes courants des principaux éléments. Le tableau indique également les valeurs de perte à l'allumage et de teneurs en carbone. Pour les cendres volantes, la teneur en CaO varie de 1,29 à 13,0 %. Pour les laitiers, ces teneurs sont respectivement égales à 35,1 % et 40,1 %.

DÉTERMINATION DES POIDS SPÉCIFIQUES

Le tableau 9 indique les poids spécifiques des matériaux sources. Pour sept cendres volantes canadiennes, on a utilisé la méthode pycnométrique et la méthode de Le Chatelier. La pycnométrie s'étant révélée plus fiable, on a seulement utilisé cette méthode pour les échantillions restants. Les poids spécifiques du premier ensemble d'échantillion sont indiqués pour les échantillions tels que reçus ainsi que pour les échantillions broyés pendant 30 minutes dans un broyeur automatique. Pour la cendre volante Dalhousie, le tableau donne un poids spécifique de 3,10 pour les échantillions tels que reçus et de 3,05 après broyage, par rapport à 2,00 et 2,67 pour les autres cendres volantes.

ANALYSE DE TAILLE DE PARTICULES - TAMISAGE HUMIDE

Les résultats du tamisage humide des matériaux sources sont indiqués au tableau 10. Les valeurs indiquées représentent le pourcentage en masse retenu par un tamis de maille 325 (45 µm). La cendre volante de Thunder Bay semble être la plus grossière.

ANALYSE D'AIRE DE SURFACE - BLAINE

Les aires de surface Blaine en $m^2.g^{-1}$ pour les cendres volantes Wabamun et Dalhousie sont indiquées au tableau 10.

ANALYSE D'AIRE DE SURFACE - B.E.T.

Le tableau 10 donne les aires de surface déterminées pour les 11 matériaux sources de cette étude à l'aide de la technique B.E.T. (point triple) en utilisant le krypton comme gaz d'adsorption. Les valeurs obtenues par B.E.T. en utilisant l'azote étaient les suivantes:

7,3 $m^2.g^{-1}$ pour Al_2O_3 Reynolds et
1,4 $m^2.g^{-1}$ pour les cendres volantes Wabamun.

Les résultats sont dans certains cas jusqu'à 10 fois plus grands que ceux obtenus par la méthode Blaine, probablement à cause de la nature des cénosphères creuses.

MESURES DE LA TENEUR EN VERRE (1): EXAMEN OPTIQUE PAR ANALYSE D'IMAGES

La figure 1 représente un micrographe optique (grossissement 137 x) d'une cendre volante de Wabamun dans l'Elvacite avant analyse d'images. L'échantillion à montrer une prédominance de perles sphériques - certaines blanches et opaques et certaines transparentes - dans le milieu plus sombre. Plusieurs de ces perles sphériques ont été identifiées comme étant creuses (cénosphères). On a également observé plusieurs perles concassées.

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un analyseur d'images. En supposant que les zones blanches opaques de la figure 1 représentent un matériau dévitrifié, on a évalué à 6,6 % la teneur en substance cristalline. Par différence, on a calculé la teneur en verre comme étant égale à 93,4 %.

MESURES DE LA TENEUR EN VERRE (2): ANALYSE ÉLECTRO-OPTIQUE

Une analyse électro-optique a été réalisée sur une cendre volante de Wabamun. La première étape fut l'examen d'un disque découpé préparé pour examen optique et analyse d'image. Les figures 2a et 2b représentent des micrographes MEB correspondant à des grossissements différents. On peut distinguer plusieurs particules sphériques de cendres volantes ainsi que des matériaux concassés. Le tableau 11 donne les gammes de concentration observées pour certains oxydes ainsi que la concentration de ces oxydes dans l'ensemble des cendres volantes.

Par la suite, l'analyse MBE a été poursuivie sur un échantillion de Wabamun monté dans l'époxy et poli par décapage ionique. La figure 3 représente une coupe transversale de l'échantillion en modes (a) d'émission secondaire et (b) de rétrodiffusion.

La figure 4 représente une autre vue de l'échantillion après décapage.

La figure 5 est une vue grossie de la zone 3 de la figure 4.

La figure 6 représente le micrographe MEB d'une coupe transversale réalisée dans une particule sphérique de cendre volante dans la zone 3; on note la présence de particules plus petites à l'intérieur (plérosphère).

La figure 7 est un micrographe MEB d'une particule non sphérique située dans la zone 4 de la figure 4. Une analyse ADRX a été réalisée en plusieurs points des particules et des résultats sont regroupés au tableau 12.

L'analyse MEB a été menée avec pour principal objectif d'établir si l'on pouvait adopter une approche électro-optique pour déterminer la teneur en verre des cendres volantes et des laitiers. On espérait que le contraste dans les coupes transversales des échantillions seraient suffisantes pour permettre de distinguer quantitativement par analyse d'image les phases cristallines de la phase vitreuse dans la particule. L'examen des coupes transversales n'a pas montré de délimitations nettes entre la phase vitreuse et le reste. On a donc abandonné l'approche MEB pour la détermination de la teneur en verre.

MESURE DE LA TENEUR EN VERRE (3):
TEHCNIQUE McMASTER

Les deux laitiers ferreux, Standard et Atlantique, ont été analysés par la technique modifiée McMaster de particules individuelles (ACNOR A363-MI983). Cette méthode, mise au point par Emery et son équipe à l'Université McMaster, fait la distinction entre les particules vitreuses transparentes, les particules cristallines biréfringentes et les particules laiteuses opaques. Les particules qui apparaissent d'un blanc laiteux mais qui n'ont pas de biréfringence définie en polarisation croisée doivent être considérées comme cristalline (généralement opaque en lumière plane).

Les problèmes liés à la méthode McMaster portent sur l'interprétation de ce qu'il faut compter comme étant vitreux ou cristallin et l'évaluation de leurs pourcentages relatifs dans une particule donnée. Les pourcentages obtenus ne devraient pas varier de manière appréciable entre les observateurs, mais la désignation vitreuse ou cristalline attribuée aux particules ou aux sections de particules dépend, dans certains cas, de l'opérateur. Les particules ou sections de particules qui restent sombres en polarisation croisée ou montrent des variations nettes de couleurs biréfringentes sur un plateau rotatif en polarisation croisée ne posent aucun problème et on peut déterminer assez exactement leur teneur en verre.

Mais des problèmes se posent avec deux autres types de particules. Les premières sont celles qui paraissent opaques ou tachées sous une lumière à polarisation plane et montrent une lueur laiteuse translucide en polarisation croisée. Selon les conseils donnés pour la méthode McMaster, ces particules doivent être considérées comme cristallines. Le second groupe qui pose des problèmes sont les particules qui ont un centre sombre et qui sont soit laiteuses soit translucides sur les bords.

Les diverses déterminations de la teneur en verre sont regroupées au tableau 13. Les résultats obtenus par divers opérateurs varient considérablement. Dans les ensembles de données recueillies par l'opérateur A, les particules qui semblaient opaques sous une lumière plane mais noires en polarisation croisée n'ont pas été comprises dans le calcul de la teneur en verre. Par contre, les opérateurs B et C ont inclus ces mêmes particules comme étant 100 % cristallines. Ces deux opérateurs ont utilisé le plateau de gypse pour évaluer leur teneur en verre. Il semble donc que l'opérateur A aura tendance à obtenir des teneurs en verre plus élevées que l'opérateur B ou que l'opérateur C. Le tableau 13 montre que c'est bien le cas.

MESURE DE LA TENEUR EN VERRE (4):
MÉTHODE QUANTITATIVE DE DIFFRACTION DES RAYONS X (DQRX)

L'étude bibliographique des méthodes servant à mesurer la teneur en verre indique que cette technique peut être l'une des plus utiles.

Cette méthode mène directement à la détermination quantitative de la teneur d'une phase cristalline donnée. Les quantités combinées des phases cristallines permettent, indirectement, de calculer la teneur en verre, par différence. On calcule la masse présente pour chaque phase cristalline à partir du rapport de l'intensité caractéristique de crête de cette phase cristalline sur l'intensité de crête d'une référence interne ajoutée. On détermine ensuite le rapport massique de chaque phase en comparant le rapport d'intensité dans l'échantillion au rapport d'intensité pour les phases produites de manière synthétique.

FAISABILITÉ DE L'APPROCHE -
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR LE SYSTÈME CORDIÉRITE

Un système verre/vitro-céramique à base de cordiérite a été choisi pour démontrer la faisabilité de la méthode de DQRX. La cordiérite est une substance de formule:

$$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$$

et dont la composition en masse est la suivante:

(MgO:13,78 %, Al_2O_3:34,86 %, SiO_2:51,36 %)

Cette composition ressemble à celle des déchets vitreux mentionnés dans cette étude, si l'on remplace CaO par MgO.

La cordiérite, substance minérale et substrat pour les céramiques à faible dilatation, a été caractérisée de manière approfondie. On a préparé des mélanges de cordiérite vitreuses et d'un polymorphe cristallin cordiérite-α pour démontrer la faisabilité de la technique DQRX.

Évaluation préliminaire

L'évaluation préliminaire de la méthode DQRX a consisté à déterminer, dans les diagrammes de diffraction RX, les intensités de pics sélectionnées, des mélanges de cordiérite vitreuse/cordiérite-α, auxquels du NaCl avait été ajouté comme référence interne. Les mélanges préparés contenaient respectivement 100 %, 75 %, 50 %, 25 % et 0 % de cordiérite vitreuse. Les spectres de diffraction RX obtenus pour ces mélanges sont indiqués à la figure 8. Les pics suivants ont été sélectionnés pour les calculs:

(NaCl: 31,7°, 2,821; 45,5°, 1,994
cordiérite-α: 21,7°, 4,09;
26,3°, 3,39; 28,5°, 3,13; 29,6°, 3,02).

La figure 9 représente graphiquement les intensités relatives de pics en fonction de la teneur en cordiérite-α. On peut voir que la relation entre le rapport d'intensité:

$$\frac{(I_{Cor,2\theta}/I_{NaCl,2\theta'})}{(I_{Cor,2\theta}/I_{NaCl,2\theta'})_{100}} \times 100\ \%$$

et la teneur en cordiérite-α est représentée par une droite.

Une régression linéaire donne:

$$y = 0,9961x + 2,3 \quad (r = 0,9981).$$

La corrélation est donc fortement significative.

APPLICATION DE LA MÉTHODE DQRX AUX CENDRES VOLANTES - BALAYAGES RAPIDES

Ayant démontré la faisabilité de la méthode DQRX pour le système cordiérite, on a utilisé cette méthode pour calculer la teneur cristalline et la teneur en verre du premier ensemble de cendres volantes.

Identification des principales phases cristallines dans les cendres volantes

Le tableau 14 énumère les matériaux étudiés et les principales phases cristallines identifiées à partir de leurs diagrammes de diffraction RX. Le quartz est l'un des composants cristallins de toutes les cendres volantes, dont la plupart contiennent de la mullite et dont quelques-unes contiennent de la magnétite ou de l'hématite. Nous n'avons pas cherché à caractériser les phases en trace lors de cette recherche préliminaire.

Choix d'une référence

NaCl a été choisi comme référence parce qu'on s'est aperçu que ce composé a deux pics fortement marqués (espacements d 2,821 et 1,994), dont l'un au moins n'interfère pas avec les principaux pics de chacune des quatre phases mentionnées plus haut.

Détermination quantitative des phases cristallines et de la teneur en verre

Une détermination quantitative préliminaire de chacune des quatre phases identifiées dans les sept cendres volantes canadiennes a été effectuée comme suit:

- On a enregistré les diagrammes de diffraction RX pour chacune des quatre phases (quartz-α, mullite, magnétite, hématite) avec NaCl. On a ajouté une quantité de NaCL (substance de référence) égale à 10 % en masse. À partir des spectres de diffraction RX, on a calculé les rapports d'intensité de

chacune des lignes sélectionnées pour les phases (deux ou trois) avec chacune des deux lignes de NaCl. Le rapport d'intensité:

$$\frac{I_{\text{phase X}, 2\theta}}{I_{\text{NaCL}, 2\theta'}}$$

correspond à un rapport massique de 9 g de phase X/g NaCl. Les rapports d'intensité pour les quatre phases sont indiqués au tableau 15.

- Comme pour les phases pures, les rapports d'intensité pour les diverses combinaisons de lignes d'une phase donnée ont été calculés pour les sept cendres volantes canadiennes. On calcule ensuite la masse de chaque phase en faisant la moyenne sur les diverses combinaisons de ligne.

- Les pourcentages en masse des quatre phases cristallines et de la teneur en verre pour les sept cendres volantes canadiennes ont été regroupés au tableau 16.

Teneur en verre = 100 % -Σphases cristallines - PA

AMÉLIORATIONS DE LA MÉTHODE DQRX

Les résultats obtenus nous permettent d'envisager, pour la technique DQRX, les améliorations suivantes:

- Choix des références internes. Les points suivants sont des éléments importants à prendre en considération:

  - la référence doit être facile à obtenir à un degré élevé de pureté;

  - elle doit donner des lignes de diffraction nettes;

  - elle doit donner des lignes de diffraction marquées près des phases à déterminer;

  - elle ne doit pas se superposer aux phases étudiées ou aux autres matériaux (couramment en présence dans le déchet vitreux).

- Le NaCl étant assez hygroscopique, on devrait envisager d'autres substances de référence.

- On peut effectuer des mesures plus précises en réduisant la taille des cristaux jusqu'à une taille inférieure à 5 µm par broyage intensif.

- On peut améliorer la précision en effectuant des balayages multiples pour chaque composition.

- On peut également augmenter la précision en prolongeant la durée de balayage par pic.

- Au lieu d'utiliser seulement deux points (rapport d'intensité à 9 g phase/g NaCl et 0,0), on peut mesurer un nombre plus important de rapports d'intensité correspondant à une série de compositions phase cristalline/référence. Ceci permettrait d'obtenir une courbe de référence plus précise.

Sélection de CaF_2 comme substance de référence

On a choisi CaF_2 comme référence interne parce que cette substance est moins hygroscopique et qu'elle possède au moins une ligne qui n'interfère pas avec les lignes des quatre phases cristallines observées dans les cendres volantes.

Réduction de la taille des particules

Klug et Alexander (21) ont étudié l'effet de la taille des cristaux sur la reproductibilité des valeurs d'intensité. Pour une poudre de 15-50 µm, on a trouvé un écart moyen d'intensité de 18,2 % sur dix valeurs, alors que cet écart n'était que de 1,2 % pour une poudre inférieure à 5 µm. On a donc pris la précaution d'utiliser des poudres cristallines dont la taille des particules était inférieure à 5 µm. Les particules de cette gamme de taille ont été préparées par essai de sédimentation.

Selon la loi de Stokes:

$$V_f = \frac{d^2 g\,(\rho s - \rho L)}{18\,\mu}$$

où

V_f = vitesse (cm s^{-1})
g = constante de la pesanteur: 980 cm s^{-2}
ρs = densité solide (g cm^{-3})
ρL = densité liquide (g cm^{-3})
d = diamètre particule (cm)
μ = viscosité du liquide (p).

À partir de la vitesse V_f, on peut calculer le temps moyen que met une particule de 5 μm pour se déposer sur une distance donnée. Il faudra d'avantage de temps pour les particules de taille inférieure à 5 μm. La procédure consiste à mettre les poudres cristallines en suspension dans un solvant approprié contenu dans un cylindre gradué et de laisser la suspension au repos pendant le temps calculé. Les paramètres relatifs aux matériaux sélectionnés pour cette étude sont donnés au tableau 17. On a siphonné et séché à 60°C pendant 16 heures les 20 cm supérieurs de la suspension. Certaines erreurs ont sans doute été introduites suite à la présence de particules de poids spécifiques variables dans les cendres volantes.

Préparation des courbes de référence

Des courbes de référence ont été préparées pour le quartz-α, la mullite, l'hématite, et la magnétite avec CaF_2 comme substance de référence interne et un composé vitreux (CaO, 15,62 %; MgO, 2,55 %; SiO_2, 65,98 %; Al_2O_3, 15,84 %) comme diluant. Les compositions des mélanges utilisés pour les courbes de référence sont indiquées au tableau 18. Pour déterminer les intensités, on a sélectionné plusieurs lignes pour chaque phase ainsi que pour CaF_2. Le tableau 19 donne les pics et gammes balayés pour les diverses phases cristallines.

On a utilisé le système quartz-α-verre-CaF_2 pour établir les paramètres fondamentaux de la méthode. On a initialement effectué une série de dix balayages lents sur un mélange de quartz-α, diluant et CaF_2, pour déterminer le nombre de balayages en double qu'il faut effectuer pour obtenir des valeurs d'intensité qui soient acceptables.

Il faut noter que la préparation des courbes de référence prend énormément de temps et que cette étude avait pour but de trouver un compromis raisonnable entre la précision des valeurs d'intensité obtenues et le nombre de balayages en double nécessaires pour obtenir une précision donnée.

Le traitement statistique montre que trois balayages consécutifs étaient suffisants pour donner des résultats situés en général dans un intervalle de 2 % autour de la valeur moyenne. On a ensuite tracé les courbes de référence en déterminant les intensités des pics caractéristiques sélectionnées et en calculant le rapport des pics caractéristiques d'un quartz-α et de CaF_2 pour chaque balayage:

$$RI\ (\text{rapport d'intensité}) = \frac{I_{Q,2\theta}}{I_{F,2\theta'}}$$

où: $I_{Q,2\theta}$ = intensité d'un pic caractéristique du quartz-α à 2θ.

$I_{F,2\theta'}$ = intensité d'un pic caractéristique de CaF_2 à 2θ'.

La méthode adoptée pour calculer les rapports d'intensité est la suivante:

- Pour un spécimen échantillon fraîchement conditionné, tous les pics ont été balayés de manière séquentielle. La détermination de chaque intensité de pic a fait intervenir trois mesures (aire sous le pic, intensité au début et intensité à la fin). L'aire de pic a été balayé pendant 100 s, les intensités au début et à la fin ont été balayées pendant 40 s chacune. L'intensité de pic a été calculée comme suit:

  L'intensité de pic = intensité d'aire de pic (fond au début + fond à la fin) x 1,25.

- On a répété à deux reprises le balayage lent pour un échantillon fraîchement conditionné. On a ensuite calculé la moyenne d'intensité de crête sur les trois balayages consécutifs. Les calculs ont donné:

$I_{Q,2\theta}$ et $I_{F,2\theta'}$,

- Les rapports d'intensité ont ensuite été déduits de:

$$IR = \frac{I_{Q,2\theta}}{I_{F,2\theta'}}$$

- Pour chaque composition, les rapports d'intensité ont été tracés en fonction de la concentration en gramme de quartz-α par gramme de CaF_2. Une courbe de référence a été préparée pour chaque combinaison pic de quartz-α et de CaF_2. Les courbes similaires ont été préparées pour les trois autres substances minérales.

Les figures 10 à 13 représentent des courbes de référence types.

Teneurs cristallines et teneurs en verre des cendres volantes

La technique DQRX a été utilisée pour déterminer les quatre phases cristallines, quartz-α, mullite, magnétique et hématite contenues dans huit cendres volantes canadiennes (celles de Thunder Bay n'ont pas été étudiées en raison des propriétés minéralogiques de ces cendres volantes qui sont différentes de celles des autres cendres volantes, comme nous le mentionnons ci-après).

Le tableau 20 résume les teneurs cristallines et teneurs en verre des huit cendres volantes canadiennes.

Cendres volantes de Thunder Bay

Le diagramme de diffraction RX obtenu pour la cendre volante de Thunder Bay était nettement différent de ceux obtenus pour les autres cendres volantes. On y reconnaît des pics correspondant à des phases contenant du soufre, ce qui n'est pas étonnant puisque l'analyse chimique avait indiqué une teneur en soufre de 6,84 %, beaucoup plus élevé que la teneur en soufre de n'importe quel autre cendre volante. Les phases contenant du soufre sont $CaSO_4$ (anhydrite) et éventuellement $Na_3Al(SO_4)_3$, et CaS.

APPLICATION DE LA MÉTHODE DQRX AUX LAITIERS FERREUX

On a également utilisé la méthode DQRX sous sa forme améliorée pour déterminer la teneur en verre de deux laitiers ferreux granulés. Les balayages rapides de diffraction RX ont montré que le laitier Standard, produit par National Slag Ltd., à Hamilton (Ontario) contenait une seule phase cristalline (la mélilite). Le laitier Atlantique produit par Atlantique Cement Company Inc., à Stamford (Connecticut) contenait de la merwinite comme seule phase cristalline.

La préparation des phases cristallines mélilite et merwinite est décrite à l'annexe A. On a utilisé ces matériaux en poudre fine (<6 µm) avec des poudres de verre de laitiers Standard vitrifiés et de verre de laitiers Atlantique (<5 µm) pour établir les courbes de référence.

Préparation des courbes de référence

Les courbes de référence ont été préparées pour la mélilite et la merwinite avec CaF_2 comme substance de référence interne et le verre de laitiers Standard et le verre de laitiers Atlantique comme diluant. Les compositions préparées sont citées au tableau 21. Les pics analysés pour les divers mélanges sont indiqués au tableau 22. Les courbes de référence sont représentées à la figure 14 (mélilite) et à la figure 15 (merwinite). Les rapports d'intensité ont été calculés selon une méthode quelque peu différente de celle décrite plus haut. On a d'abord calculé les valeurs de $I_{M,2\theta}/I_{M,2\theta'}$ pour chaque échantillon conditionné séparément puis on a calculé la moyenne des trois valeurs $I_{M,2\theta}/I_{M,2\theta'}$ correspondant à trois échantillons conditionnés de manière consécutive.

Teneurs cristallines et teneurs en verre des laitiers

Après avoir préparé les courbes de référence, on a préparé des mélanges de chacun des deux laitiers avec une quantité appropriée de CaF_2. Le tableau 23 indique les calculs des teneurs cristallines et teneurs en verre pour chaque échantillon.

MESURE DE LA TENEUR EN VERRE (5):
MÉTHODE DE DIFFUSION NON CRISTALLINE (DRXNC)

Cette méthode de diffraction des rayons X, qui peut être utile pour déterminer la teneur en verre, est fondée sur la technique de diffraction non cristalline des rayons X, décrite par Ohlberg et Strickler (24). On détermine la teneur en verre en mesurant l'intensité du halo amorphe observé sur le diagramme de diffraction de la substance étudiée pour une valeur appropriée de 2θ et en comparant cette intensité avec l'intensité du halo amorphe de l'équivalent vitreux à cette substance. Contrairement à la méthode de DQRX, cette approche permet de mesurer directement la teneur en verre et elle est donc potentiellement plus précise.

Faisabilité de l'approche -
Étude expérimentale du système cordiérite

Pour démontrer la faisabilité de l'approche DRXNC, on a examiné des mélanges de verre cordiérite et de cordiérite-α. On a également utilisé la cordiérite ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) pour faire une évaluation préliminaire de la technique DQRX.

Évaluation préliminaire

La préparation de la cordiérite vitreuse et de la cordiérite-α est décrite à l'annexe A. Les mélanges de cordiérite vitreuses et de cordiérite-α contenant 0, 25, 50, 75 ou 100 % de matériaux vitreux ont été préparés pour l'analyse par diffraction des rayons X.

À partir des mélanges de cordiérite vitreuse et de cordiérite-α, on a déterminé la diffusion non cristalline à $2\theta = 24°$. La diffusion non cristalline est liée à la teneur en verre par la formule suivante:

$$\% \text{ verre} = \frac{I_x - I_B}{I_g - I_B} \times 100$$

où: I_x = intensité du halo amorphe à $2\theta = 24°$ pour des mélanges cordiérite vitreuse/cordiérite-α;

I_g = intensité du halo amorphe à $2\theta = 24°$ pour la cordiérite vitreuse;

I_B = intensité du halo amorphe de la cordiérite-α totalement cristalline.

La figure 16 donne la courbe représentative de l'intensité relative en fonction de la teneur de verre. La formule de régression est la suivante:

$$y = 1{,}006x + 0{,}00280 \quad (r = 0{,}9997).$$

La corrélation entre la teneur en verre et le rapport d'intensité est excellente pour ce modèle.

APPLICATION DE LA MÉTHODE DRXNC AUX CENDRES VOLANTES - BALAYAGES RAPIDES

Après avoir démontré la faisabilité de la méthode DRXNC au système cordiérite, on a appliqué la méthode à une cendre volante. La cendre volante choisie est celle de Forestburg et ses diagrammes de diffraction RX sont représentés à la figure 17. La relation entre l'intensité relative et la teneur en verre est indiquée à la figure 18.

À ce stade préliminaire, on n'a pu obtenir aucune substance analogue totalement dévitrifiée. Lors d'expérience ultérieure, on a utilisé du verre de cendres volantes Forestburg redévitrifié et totalement cristallin. La teneur en verre des mélanges obtenue lors des expériences de balayages rapides décrites ici a été corrigée pour tenir compte de la teneur en verre résiduelle (38,5 %) de la cendre volante dévitrifiée.

La relation entre l'intensité relative et la teneur en verre des mélanges peut être représentée par la formule:

$$y = 1{,}03x + 5{,}026 \quad (r = 0{,}993).$$

Là encore, la corrélation est bonne. Utilisant les données de la figure 18, on a trouvé pour la teneur en verre de la cendre volante de Forestburg une valeur de 85,0 %.

Améliorations apportées à la méthode DRXNC

Comme pour la technique DRQX, la méthode DRXNC peut être améliorée de plusieurs manières:

- On peut augmenter le nombre de points de mesure en mesurant la diffusion non cristalline d'un plus grand nombre de mélanges des phases vitreuses et cristallines.

- On peut déterminer les intensités avec une plus grande précision en faisant un comptage par point plutôt que des balayages rapides.

- Les valeurs d'intensité pour chaque mélange devraient être recueillies pour plusieurs échantillions fraîchement conditionnés.

- Il faudrait, à intervalle régulier, faire passer une substance de référence pour vérifier la reproductibilité de la dispersion observée.

Tous ces aspects ont été pris en considération dans les mesures de teneur en verre décrites dans cette section.

Système de cordiérite

On s'est servi des suggestions offertes dans la section précédente pour redéterminer l'intensité d'une série de mélanges de cordiérite vitreuse, cordiérite-α.

On a préparé des mélanges contenant 0, 10, 20, ... 100 % de cordiérite vitreuse en masse, le reste étant de la cordiérite-α. L'intensité de dispersion de chaque mélange a été évaluée en comptant pendant 10 s à 2θ = 24°. Chaque mélange a été balayé trois fois et on a utilisé des échantillions fraîchement conditionnnés pour chaque mesure. Entre les mélanges, on a fait passer un verre de chaux sodée comme substance de référence. La figure 19 est un graphe représentant $I_x - I_o$ en fonction de la teneur en verre, avec:

I_x = intensité de dispersion d'un mélange contenant x % de verre

I_o = intensité de dispersion d'un mélange contenant o % de verre

Le mélange peut être représenté par la relation linéaire

$$I_x - I_o = 3{,}44 \times 10^{-2} \text{ \% verre} - 1{,}29 \times 10^{3}.$$

On trouvé un coefficient de corrélation égale à 0,9969. La corrélation est donc fortement significative.

Cendres volantes et laitiers

Pour utiliser la méthode DRXNC, il faut pouvoir préparer un analogue totalement vitreux du déchet vitreux. Il faudrait, à strictement parler, pouvoir également préparer un analogue totalement cristallin, mais cette exigence est un peu moins stricte puisqu'on peut évaluer le pourcentage de verre résiduel à partir de l'intensité de dispersion résiduelle pour la valeur 2θ choisie et d'une ligne de référence appropriée sur le balayage rapide de diffusion RX. La préparation des analogues vitreux et cristallins est décrite à l'annexe A.

Les mélanges contenant 0, 10, ..., 100 % de cendres volantes ou de verre de laitier, le reste étant un analogue redévitrifié, ont donc été préparés comme pour la cordiérite. On a déterminé les rapports d'intensité pour les courbes de référence. Une courbe de référence est donnée à titre d'exemple à la figure 20.

MESURE DE LA TENEUR EN VERRE (6):
MÉTHODE D'INTENSITÉ DIFFÉRENTIELLE (DRXID)

La technique d'intensité différentielle de diffraction des rayons X (DRXID) décrite par Wakelin et al (26) pour les polymères fait intervenir le calcul de la teneur cristalline à partir d'un indice intégral ou d'un indice de corrélation. Ces indices sont définis de la manière suivante:

$$\text{Indice intégral: } C = \frac{\sum_{2\theta_o}^{2\theta_m} (I_u - I_a)}{\sum_{2\theta_o}^{2\theta_m} (I_c - I_a)} \qquad (1)$$

Indice de corrélation:

$$(I_u - I_a) = C_c (I_c - I_a) + B \qquad (2)$$

où: I_u = intensité de l'échantillion (partiellement cristallin) pour des valeurs désignées de 2θ.

I_a = intensité du polymorphe amorphe pour ces mêmes valeurs de 2θ.

I_c = intensité du polymorphe cristallin pour ces valeurs de 2θ.

Les valeurs d'intensité sont mesurées sur de petits intervalles de 2θ (0,5° au plus).

Cette technique consiste essentiellement à évaluer la proportion de substance cristalline en observant le degré de ressemblance entre le diagramme de diffraction d'une substance inconnue et celui d'un analogue totalement cristallin. Les indices donnent directement la teneur cristalline et indirectement la teneur en verre, par différence. L'approche DRXID diffère de la méthode DQRX en ce qu'elle détermine la quantité totale de substance cristalline plutôt que les quantités de chaque phase.

Faisabilité de l'approche -
Étude expérimentale du système cordiérite

Une recherche préliminaire a été faite pour déterminer dans quelles mesures la méthode de diffraction RX par intensité différentielle peut être utile pour déterminer la teneur en verre des cendres volantes et des laitiers. Comme pour la technique de diffraction RX non cristalline, la technique a d'abord été utilisée pour mesurer la teneur en verre de systèmes dont la teneur en verre était connue. Ici encore, on a utilisé la cordiérite ($2MgO$, $2Al_2O_3.5SiO_2$).

Un balayage rapide DRX du polymorphe vitreux a permis de déterminer que le halo amorphe correspondait à une gamme de valeur de 2θ comprise entre 10,0 et 40,0°.

Les pourcentages de substances cristallines et les teneurs en verre des deux mélanges de cordiérite (A et B) sont indiqués au tableau 24. On peut voir qu'il y a une bonne concordance entre la valeur connue et la valeur calculée lorsqu'on utilise l'indice de corrélation mais que la concordance est assez médiocre lorsqu'on utilise l'indice intégral.

Application de la méthode DRXID à la cendre volante de Wabamun

Ayant obtenu des résultats encourageants pour le système cordiérite, on a appliqué les deux techniques d'intensité différentielle à la cendre volante de Wabamun - pour laquelle on avait préparé un analogue totalement vitreux et un analogue dévitrifié. Les indices de cristallinité et les teneurs en verre sont donnés au tableau 24. On peut voir que l'indice de corrélation (que l'on estime être la mesure la plus fiable de la cristallinité) n'est pas raisonnable, et qu'il donne une teneur cristalline égale à -1,0 %. Le coefficient de corrélation (r = -0,0508) montre qu'il n'y a pas de corrélation entre $I_u - I_a$ et $I_c - I_a$.

Les diagrammes DRX reconstitués (figure 21) montrent à quoi est due la mauvaise corrélation. On peut noter des différences considérables entre les phases cristallines dans la cendre volante telle que reçue et dans son analogue dévitrifié.

On a donc recalculé l'indice de corrélation C_c en laissant de côté les valeurs des 2θ correspondant à une forte dispersion entre la cendre volante et son analogue dévitrifié. La nouvelle valeur calculée de la teneur en verre (83,6 %) est proche de la valeur obtenue à l'aide de l'indice intégral (82,0 %). Cette valeur est plus proche de la teneur en verre calculée à partir de la technique DQRX (76,1 %) que de la valeur calculée à partir de la méthode de dispersion non cristalline (62,1 %). Il serait évidemment intéressant d'utiliser la méthode DRXID sous sa forme modifiée pour comparer les valeurs de teneurs en verre obtenues avec celles données par d'autres techniques.

MESURE DE LA TENEUR EN VERRE (7):
MÉTHODE DE LA BOSSE AMORPHE (DRXBA)

La technique de la "bosse amorphe", qui est une variante de la méthode DRX non cristalline, a été utilisée pour déterminer la teneur des pozzolanes.

On détermine la teneur en verre en mesurant le rapport entre l'aire A_H située sous le halo amorphe et un pic prononcé, A_S, d'une référence appropriée. On évalue le rapport des aires en comptant les carreaux contenus dans chacune d'entre elles. Le rapport:

$$GAH = \frac{A_H}{A_S}$$

en fonction de la teneur en verre doit être une fonction linéaire. La figure 22 est la courbe représentative de cette fonction pour les mélanges de cordiérite avec NaCl comme référence interne. Une régression linéaire donne:

$$y = 0,948x + 0,1296 \quad (r = 0,958)$$

Bien qu'acceptable, le coefficient de corrélation est nettement moins bon que celui obtenu en général avec la méthode DRXNC. La courbe théorique prévoit une valeur $GAH/GA_{100} = 0,75$. Les résultats expérimentaux représentés à la figure 16 donnent une valeur de 75,3 %, proche de la valeur réelle qui est 75,0 %.

MESURE DE LA TENEUR EN VERRE (8):
MÉTHODE FONDÉE SUR LA DENSITÉ

Puisque la plupart des cendres volantes canadiennes intervenant dans cette étude peuvent être totalement vitrifiées et que le verre trempé peut être dévitrifié, on a étudié la possibilité d'utiliser la densité pour mesurer la teneur en verre. Cette technique a servi à déterminer le degré de cristallinité des polymères (22).

On calcule la fraction vitreuse à partir de:

$$x_a = \frac{\rho a\ (\rho c - \rho)}{(\rho c - \rho a)}$$

où: ρ = densité de la cendre volante
ρa = densité du verre
ρc = densité de la substance cristalline

Une évaluation préliminaire de cette approche a été faite pour trois cendres volantes (Wabamun, Sundance et Forestburg), et pour leurs analogues vitreux et dévitrifiés. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 25. Les poids spécifiques des cendres volantes sont des valeurs pycnométriques mesurées après broyage. Les valeurs correspondant aux polymorphes vitreux et au cristallin ont été mesurées pour des poudres de -45 µm.

On peut voir que les poids spécifiques des analogues vitreux et cristallin ne sont pas très différents et qu'ils sont tous deux supérieurs à celui de la cendre volante. Cette méthode semble avoir un potentiel limité pour les mesures de teneur en verre des cendres volantes.

ÉVALUATION STRUCTURELLE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Le tableau 26 donne les maxima de diffraction des neuf cendres volantes et des deux laitiers qui font l'objet de cette étude. Le tableau 26 énumère également les maxima de diffraction des analogues totalement vitreux des déchets vitreux. La figure 23 donne des diagrammes représentatifs de diffraction RX.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

La figure 24 donne les spectres IRTF dans l'intervalle 1 800-400 cm^{-1} pour les onze matériaux étudiés. La figure 25 donne les spectres IRTF dans l'intervalle 4 000-400 cm^{-1} pour la cendre volante de Sundance.

DISCUSSION

ANALYSE CHIMIQUE

Le tableau 8 donne les résultats de l'analyse chimique des onze matériaux choisis pour cette étude. Les principaux composants des cendres volantes sont:

- SiO_2 (37,1 - 58,6 %)
- Al_2O_3 (12,3 - 23,2 %)
- Fe_2O_3 (3,33 - 38,9 %)
- CaO (1,29 - 13,0 %)

Certaines de ces cendres volantes contiennent des quantités importantes d'autres oxydes. Par exemple, la cendre volante de Thunder Bay contient 6,84 % de SO_3. Celles d'Estevan et de Thunder Bay contiennent près de ~3 % de MgO et entre ~7 - ~8,5 % environ de Na_2O respectivement. Les cendres volantes de Nanticoke et de Lakeview ont des teneurs en carbone et des valeurs de perte à l'allumage qui sont relativement élevées.

Les résultats analytiques nous permettent de classer les cendres volantes de la manière suivante:

- Cendres volantes de charbons bitumineux classe F): Nanticoke, Lakeview, Lingan.

- Cendres volantes de charbons subbitumineux et de lignite (classe C): Wabamun, Sundance, Forestburg, Estevan, Thunder Bay.

- Les cendres de Dalhousie ne correspondent pas exactement aux catégories précédentes. Leur teneur en SiO_2 et Al_2O_3 est plus faible que les valeurs couramment observées pour une cendre volante de charbon bitumineux, mais leur teneur en CaO est trop faible pour qu'on puisse la considérer comme une cendre de charbon subbitumineux/lignite. Cette cendre volante a une teneur en Fe_2O_3 étonnamment élevée (~39 %), qui explique sa composition inhabituelle.

Utilisant l'autre classification générale, toutes les cendres volantes sauf celles d'Estevan et de Thunder Bay ont plus de 70 % de (ΣSiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) pris ensemble et peuvent donc être placées dans la catégorie de classe F.

Les cendres volantes d'Estevan et de Thunder Bay contiennent moins de 70 % mais tout de même plus de 50 % des principaux constituants de réseaux et peuvent être classées dans la catégorie des cendres volantes de classe C. En fait, cette classification n'est pas très utile ici car on n'observe pas pour les cendres volantes d'Estevan et de Thunder Bay la haute teneur en CaO (15-35 %) - caractéristique du type C; par contre, certaines cendres volantes de la catégorie F ont une teneur en CaO beaucoup plus élevée que la teneur correspondant en général à ce groupe (<5 %).

Les deux laitiers ferreux granulés ont des compositions assez différentes de la composition chimique de la cendre volante. Leurs teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 sont beaucoup plus faibles tandis que leurs teneurs en CaO et MgO sont beaucoup plus élevées. Leurs compositions sont caractéristiques des compositions présumées pour ces types de matériaux en Amérique du Nord.

POIDS SPÉCIFIQUE

Le poids spécifique des matériaux tels que reçus (tableau 10) est très variable. Il existe sans aucun doute une corrélation avec la teneur en Fe_2O_3 pour les cendres volantes ($r = 0,78$ pour les valeurs pycnométriques des échantillons tels que reçus).

Comme prévu, les poids spécifiques pycnométriques augmentent après broyage, sans doute parce que le broyage diminue le nombre d'espaces vides dans les matériaux.

Les poids spécifiques déterminés à l'aide de la technique de Le Chatelier sont quelque peu erronés; ils donnent une valeur exceptionnellement élevée pour Lakeview et des différences beaucoup plus grandes entre les matériaux tels que reçus et les matériaux broyés. Dans certains cas (Wabamun, Lakeview par exemple), on a obtenu des poids spécifiques plus élevés pour les échantillons tels que reçus que pour les matériaux broyés (à cause de la présence de particules flottantes légères réduisant le volume apparent). Les valeurs pycnométriques qui semblent plus fiables ont par conséquent été utilisées pour toute la suite de cette discussion.

TAILLE DES PARTICULES ET AIRES DE SURFACE

Le tableau 10 donne les poids spécifiques pycnométriques et les aires de surface pour les onze matériaux étudiés. On a fait les observations suivantes:

- L'analyse de sédimentation aux rayons X donne une fraction plus importante de particules (<45 µm) que celle mesurée par tamisage humide (maille 325, 45 µm).

- L'analyse B.E.T. (krypton) donne des aires de surface nettement plus grandes que l'analyse de sédimentation aux rayons X. Ce phénomène a également été observé par Mehta sur des cendres volantes américaines (23). Puisque l'analyse B.E.T. tient compte des pores et des crevasses dans le matériau étudié, on pense que cette technique donne, par rapport à la technique

Blaine ou à l'analyse de sédimentation aux rayons X, une meilleure représentation de l'aire de surface accessible pendant l'hydratation de ces déchets.

MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN VERRE

Le tableau 27 énumère les valeurs de teneurs en verre correspondant aux onze matériaux étudiés. Deux méthodes, la technique DQRX et la technique DRXNC donnent des valeurs pour la presque totalité des matériaux. La méthode DQRX ne donne pas de valeur pour la cendre de Thunder Bay, dont la composition minéralogique est très différente de celle des autres matériaux. La préparation des courbes de référence étant l'opération qui demande le plus de temps en ce qui concerne la technique DQRX, on n'a pas pas tenté d'évaluer la teneur en verre de la cendre volante de Thunder Bay à l'aide de cette méthode.

Il n'a pas été possible d'appliquer la technique DRXNC à la cendre volante de Dalhousie car on n'a pu préparer un analogue totalement vitreux de ce matériau - probablement à cause de sa forte teneur en oxyde de fer.

La technique McMaster d'analyse des particules a été utilisée pour déterminer les teneurs en verre de deux laitiers. Cette technique, dont les résultats semblent varier considérablement avec l'opérateur, n'a pu être appliquée aux cendres volantes parce qu'on ne peut distinguer au microscope optique les cristallites qu'elles contiennent et parce que la présence de plusieurs phases rend les observations plus difficiles.

La technique DRXID n'a été utilisée que pour une seule cendre volante. Cette méthode mérite d'être évaluée de manière plus approfondie.

L'analyse d'image, utilisée parallèlement à la microscopie optique ou électronique, semble poser des problèmes pour les mêmes raisons que celles mentionnées pour la technique McMaster. La distinction n'est pas très nette entre les phases vitreuse et cristalline.

La méthode de détermination de la teneur en verre à partir de la densité ne s'est pas révélée très utile.

Comparaison entre les méthodes DQRX et DRXNC

La comparaison des techniques DQRX et DRXNC montre que la corrélation est assez mauvaise ($r = -0,60$) entre les deux ensembles de valeurs (les cendres de Dalhousie et Thunder Bay étant exclues). On observe des écarts importants entre les deux techniques, pour les cendres de Nanticoke et de Lakeview et pour le laitier Atlantic ainsi que pour la teneur en verre nettement plus faible obtenue pour la cendre de Wabamun à l'aide de la technique DRXNC. Des mesures répétées de la teneur en verre par DRXNC pour la cendre de Wabamun et le laitier Atlantic ont essentiellement donné les mêmes valeurs, ce qui indique que la précision est bonne et ce qui permet de penser que les différences peuvent être attribuées à des facteurs systématiques.

Il est difficile à ce stade de déterminer, entre ces deux techniques de mesure de la teneur en verre par diffraction des rayons X, quelle est celle qui donne les résultats les plus précis. La méthode DQRX et la méthode DRXNC ont toutes deux des sources potentielles d'erreur, que nous avons résumées ci-après.

Méthode DQRX

- La teneur en verre est essentiellement calculée indirectement en soustrayant de 100 % la somme des masses des phases cristallines et la valeur de PA. Toute erreur d'évaluation d'une des phases cristallines et de la valeur PA se retrouvera donc dans le résultat final.

- La précision des courbes de référence est un facteur important dans la détermination des teneurs en phases cristallines. Au cours de la préparation des mélanges de référence, on a pris soin de contrôler la taille des cristallites et d'optimiser le comptage pour l'intensité de dispersion. L'examen des courbes de référence montre que les points obtenus sont quasiment en ligne droite. Toutefois, on peut améliorer la gamme de composition choisie. En principe, la courbe devrait être centrée autour d'une intensité égale à 1 pour les pics correspondant à la phase cristalline et à la référence. Certaines des courbes de référence préparées

sortent de cet intervalle optimal, en particulier certaines courbes correspondant au quartz-α et à la mullite.

- Après la préparation des courbes de référence, une certaine quantité de référence interne devrait être ajoutée aux déchets vitreux pour donner un rapport d'intensité égal à 1 environ. La quantité de CaF_2 ajoutée aux cendres volantes était généralement supérieure à la quantité requise pour le rapport optimal d'intensité d'une combinaison donnée de pics et les rapports d'intensité sont donc souvent inférieurs à 1. Ceci est en particulier le cas pour les phases d'oxydes de fer, l'hématite et la magnétite, dont la teneur dans la plupart des cendres volantes n'est que de quelques pour cent ou moins. Pour calculer les teneurs cristallines de manière plus exacte et plus précise, il faut envisager de modifier la masse de CaF_2 afin d'obtenir le rapport d'intensité optimal pour une combinaison donnée de pics pour chaque phase cristalline.

- Enfin, l'utilisation de la méthode DQRX pour mesurer les teneurs en verre dépend de l'identification initiale des phases cristallines en présence. La préparation des courbes de référence, de préférence plusieurs courbes pour chaque phase cristalline, est une opération qui prend beaucoup de temps. Par conséquent, la méthode DQRX est la plus utile pour la détermination courante des teneurs en verre des cendres volantes, des laitiers et d'autres déchets provenant de sources données et dont la composition chimique et minéralogique n'est pas susceptible de varier, contrairement à ce que l'on observe parmi les échantillons provenant de sources diverses.

Méthode DRXNC

- La méthode DRXNC est une méthode directe de mesure de la teneur en verre à partir de l'intensité de dispersion des rayons X de la phase vitreuse dans le matériau étudié. La précision de cette méthode dépend donc en grande mesure de sa capacité à estimer la teneur en verre du matériau étudié. Les valeurs de 2θ sélectionnées pour déterminer la teneur en verre doivent être choisies de sorte à minimiser l'interférence de la composante de la dispersion cristalline dans le diagramme de diffraction RX. On a pris soin, dans le cadre de cette étude, de sélectionner des valeurs de 2θ situées entre des pics, pour le déchet vitreux comme pour les compositions servant à déterminer la courbe de référence. En même temps, l'intensité de dispersion non cristalline devrait être proche du maximum d'intensité de la composante amorphe, c'est-à-dire que la valeur de 2θ sélectionnée pour les mesures d'intensité devrait être proche de la valeur de 2θ correspondant au maximum de dispersion non cristalline. Dans tous les cas, sauf pour l'évaluation préliminaire de la cordiérite, on a trouvé qu'une valeur de 25° était satisfaisante. Cette valeur est proche de la valeur de $2\theta_{Imax}$ des matériaux étudiés.

- Un deuxième facteur ayant un effet sur la précision de cette technique est lié à la structure de la phase vitreuse. Nous parlerons dans les sections ultérieures de certaines preuves obtenues par diffraction des rayons X ou par spectroscopie et qui peuvent être utilisées pour interpréter les structures des déchets vitreux. La forme et la valeur $2\theta_{Imax}$ de la composante amorphe du diagramme de diffraction RX reflètent la structure de la phase vitreuse. L'approche DRXNC est fondée sur la comparaison entre une intensité de dispersion sélectionnée de la composante vitreuse du matériau étudié et celle de la composante vitreuse des mélanges utilisés pour préparer les courbes de référence. En principe, ces deux composantes vitreuses devraient être identiques en composition et en structure. En réalité, elles ne sont pas exactement identiques. Le verre vitrifié est 100 % vitreux et sa composition (corrigée pour tenir compte de la teneur en carbone) devrait être celle du matériau étudié dans son ensemble. La composition de la composante vitreuse du matériau étudié n'est normalement pas identique à la composition globale car la précipitation des phases cristallines modifie la composition de la phase vitreuse. La comparaison entre les valeurs de $2\theta_{Imax}$ des matériaux étudiés et celles de leurs analogues vitrifiés (tableau 27) est rassurante car la proximité de ces valeurs permet de penser que les formes des composantes amorphes des dia-

grammes de diffraction RX sont probablement semblables. L'erreur potentielle a des chances d'être mineure si la teneur en verre du matériau étudié est élevée, puisque sa composition se rapproche de celle de son analogue vitrifié.

À part les sources potentielles d'erreur mentionnées ici, il n'existe pas a priori de raison suggérant que la méthode DQRX soit supérieure à la méthode DRXNC, ou vice-versa. Les deux techniques donnent des résultats qui semblent raisonnables si l'on se réfère aux résultats publiés sur les laitiers. Toutefois, les faibles teneurs en verre trouvées pour Nanticoke et Lakeview (DQRX) et pour le laitier Atlantic (DRXNC) sont préoccupantes, surtout parce que l'autre approche donne des valeurs situées dans l'intervalle présumé. Il faut noter que les faibles valeurs données par la méthode DQRX correspondent à des cendres volantes ayant une forte teneur en carbone et une valeur élevée de PA. Puisqu'une préférence nette ne s'est pas dessinée pour l'une ou l'autre approche, on utilisera dans ce qui suit la valeur moyenne des teneurs en verre données par les deux méthodes DQRX et DRXNC (tableau 27).

Analyse électro-optique

Nous avons mentionné plus haut les résultats obtenus à l'aide d'une combinaison de microscopie électronique à balayage (MEB) et d'analyse dispersive (ADRX) pour la cendre volante de Wabamun. Bien que cette combinaison MEB/ADRX ne semble pas appropriée pour déterminer la teneur en verre, les micrographes et analyses ADRX ont donné des renseignements utiles.

Un examen rapide de la surface d'un disque découpé dans lequel ont été incorporées des particules de cendres de Wabamun dans un milieu d'Elvacite permet d'observer des particules sphériques ainsi que des matériaux broyés (figures 4a et b). Une analyse chimique effectuée par ADRX en huit zones différentes montre la présence de particules de compositions très diverses dans un même échantillon de cendres volantes (tableau 11, figure 2). Par exemple, on a trouvé une grande particule sphérique (A dans la figure 2a) dont les teneurs en SiO_2, Al_2O_3 et CaO étaient proches des valeurs trouvées pour l'ensemble de la cendre volante. D'autre part, on a également observé des particules ayant des teneurs en TiO_2 (B à la figure 2a), en CaO (D à la figure 2a) ou en FeO (H à la figure 2a) très supérieures à celles de la composition moyenne. La méthode MEB/ADRX représente la cendre volante comme un matériau très hétérogène sur le plan de la composition. Le tableau 11 énumère également en vis-à-vis la moyenne des teneurs en oxyde sur les endroits analysés par MEB/ADRX et la composition globale déterminée par l'analyse chimique. Les valeurs moyennes obtenues par ADRX ne mettent certainement pas en évidence la vaste gamme des concentrations réellement observées. Les figures 1 à 7 et le tableau 12 constituent un autre examen approfondi de la cendre volante Wabamun par MEB/ADRX. Ces coupes transversales montrent des particules de formes diverses et des compositions variées. On peut discerner les types suivants de particules:

- Sphères solides contenant des bulles de gaz relativement petites par rapport au diamètre des sphères. L'analyse d'une sphère (A à la figure 3) a montré qu'elle contenait une forte proportion de CaO et de FeO. Ces particules sphériques sont probablement de nature essentiellement vitreuse.

- Cénosphères - Sphères vides dont l'épaisseur de la paroi est relativement faible par rapport au diamètre de la particule. La paroi peut également contenir de petites bulles. La figure 4 représente un groupe de cénosphères (zone 3 et quelques particules voisines). Une vue grossie est représentée à la figure 5. L'analyse ADRX de la zone 3 révèle que cette particule est surtout composée d'aluminosilicates (tableau 13).

- Plérosphères - Particules sphériques contenant d'autres particules sphériques plus petites. Par exemple, la figure 6 montre une plérosphère contenant des sphères solides et des cénosphères plus petites.

- Particules de formes irrégulières (figure 4, zone 4). L'analyse ADRX et une vue grossie en quatre endroits différents de cette particule indiquent qu'elle est essentiellement composée d'aluminosilicates avec certaines variations dans la teneur des autres oxydes, notamment CaO.

En conclusion, l'analyse MEB/ADRX montre qu'il existe des variations importantes dans les formes et tailles de particule. La composition varie beaucoup entre les particules - et, dans une moindre mesure - au sein d'une même particule. Ces observations suggèrent que la composition chimique d'un déchet vitreux comme la cendre volante est complexe et qu'il ne s'agit peut-être pas d'un indicateur facilement accessible de performance lors de la fabrication du béton et des processus connexes.

Études de la structure par diffraction des rayons X

Nous avons décrit dans ce qui précède les données obtenues dans le cadre d'une étude intensive de diffraction des rayons X portant sur des verres expérimentaux, des verres commerciaux et les onze matériaux étudiés ici. Cette étude a été déclenchée par une étude récente réalisée par Diamond (47) sur la nature vitreuse des cendres volantes.

Dans son étude sur la nature vitreuse des cendres volantes, Diamond (44) a observé que les cendres volantes américaines de faibles teneurs en CaO (<20 % en poids) montrent un halo amorphe de diffraction avec un maximum d'intensité centré entre les valeurs 23° et 27° de 2θ. Dans cette gamme de compositions, Diamond s'est aperçu que la position angulaire du maximum augmentait proportionnellement à la teneur en CaO. La position du maximum d'intensité pour les cendres volantes de teneur en CaO plus élevée (<20 % en poids) correspondait à une valeur de 2θ égale à 32° environ. Diamond a attribué ce dernier maximum à la structure d'un aluminate de calcium.

Pour déterminer l'origine du maximum d'intensité du halo amorphe dans le diagramme de diffraction des rayons X des cendres volantes, on a étudié les diagrammes de diffraction de plusieurs verres synthétiques appartenant aux catégories Na_2O-SiO_2, CaO-SiO_2, Na_2O-CaO-SiO_2 et CaO-Al_2O_3-SiO_2, en même temps que les diagrammes de diffraction RX de certains verres commerciaux et que ceux des matériaux de cette étude.

Verres au Na_2O-SiO_2 et SiO_2

La silice fondue, SiO_2, a un maximum de diffraction de $2\theta = 21,3°$. La figure 23 montre que le halo amorphe des diagrammes de diffraction RX des verres Na_2O-SiO_2 contiennent au moins deux composantes centrées à des valeurs de 2θ d'environ 24,5° et 30,4-22,5° respectivement.

Valenkov et Poral-Koshits (45) ont montré que l'on pourrait construire les diagrammes de diffraction RX des verres Na_2O-SiO_2 en ajoutant les diagrammes vitreux de $Na_2O.SiO_2$ (métasilicate de sodium) et de SiO_2, en pondérant chaque diagramme proportionnellement à sa concentration relative. Ces auteurs ont suggéré que les verres Na_2O-SiO_2 n'étaient pas homogènes mais que les deux structures coexistaient.

Les deux maxima de diffraction observés dans les diagrammes de verres Na_2O-SiO_2 proviennent probablement des composantes de dispersion d'unités structurelles distinctes. Le maximum de diffraction le moins prononcé peut provenir d'un élément siliceux, alors que le maximum plus élevé peut être attribué au groupement d'un silicate de degré de polymérisation moindre, peut être un métasilicate.

Verres Na_2O-CaO-SiO_2, CaO-SiO_2, CaO-Al_2O_3 et CaO-Al_2O_3-SiO_2

L'examen des diagrammes de diffraction RX des verres de cette série, dont certains sont donnés à la figure 24, montre que les verres de composition très différente ont des diagrammes de diffraction semblables et des maxima de diffraction semblables. Par exemple, les verres ($CaO.SiO_2$), ($CaO.0.3Al_2O_3.0.4\ SiO_2$) et ($C_{12}A_7$) ont des valeurs de $2\theta_{max}$ situées entre 30,0 et 31,0°.

Étant donné les similitudes des maxima de diffraction des cendres volantes à forte teneur en calcium (CaO 20 %) et de $C_{12}A_7$, Diamond (44) pense qu'un verre d'aluminate de calcium est peut-être à l'origine des maxima de diffraction des cendres volantes dont la teneur en CaO est supérieure à 20 %. Les données de diffraction présentées dans cette étude montrent, qu'en réalité, plusieurs compositions vitreuses fondées sur les principaux oxydes et qui ont des chances d'être présentes dans les cendres volantes peuvent être à l'origine du maximum de diffraction observé par Diamond pour une valeur de 2θ d'environ 32°.

CENDRES VOLANTES, LAITIERS ET ANALOGUES VITREUX

Le tableau 26 donne les valeurs de $2\theta_{max}$ correspondant aux onze matériaux étudiés et à leurs analogues vitreux. Ces valeurs sont situées entre 23,0 et 30,8°. Pour les analogues vitreux, les valeurs observées sont comprises entre 24,0 et 29,5°.

Si l'on ne considère que les neuf cendres volantes, on peut représenter la relation entre la teneur analytique en CaO et la valeur de $2\theta_{max}$ par la formule:

$$y = 23,2 + 0,17x.$$

Toutefois, la corrélation est mauvaise ($r = 0,42$). Si l'on inclut les deux laitiers, on obtient:

$$y = 23,0 + 0,20x.$$

La corrélation est maintenant nettement meilleure ($r = 0,86$). Pour les analogues vitreux (10 échantillions), la relation devient:

$$y = 24,1 + 0,12x$$

et la corrélation est encore améliorée ($r = 0,89$).

On obtient de meilleures corrélations si l'on tient compte de la relation entre $2\theta_{max}$ et la teneur totale en éléments modificateurs (principaux oxydes CaO + MgO + NaO + K_2O). Pour les verres de cendres volantes seulement, on trouve $r = 0,70$. Pour la totalité des onze matériaux étudiés, $r = 0,92$. Et pour les dix analogues vitreux, $r = 0,94$. On peut en tirer les conclusions suivantes:

- On obtient une meilleure corrélation lorsqu'on tient compte de toutes les concentrations des matériaux étudiés (jusqu'à environ ~40 % de CaO).

- La corrélation est meilleure lorsqu'on tient compte des analogues vitreux, peut-être parce qu'il existe une meilleure corrélation avec la composition globale.

- La corrélation est encore meilleure lorsqu'on tient compte de la teneur totale en éléments modificateurs.

Les données obtenues dans le cadre de cette étude suggèrent que le halo amorphe résulte de la dispersion d'éléments structurels distincts dans le verre. Chacun de ces éléments peut être à l'origine du maximum de diffraction distinct. Il est peut-être simpliste de faire des déductions quant à la structure en se fondant sur la position des maxima de diffraction dominants car ils risquent d'exclure d'autres renseignements pouvant provenir de la composante amorphe des diagrammes de diffraction.

Deuxièmement, il faut noter que les cendres volantes sont des substances complexes, sur le plan chimique et sur le plan minéralogique. Leur composition chimique indique la présence de plusieurs éléments principaux qui sont traditionnellement des oxydes, SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3 ainsi que des éléments mineurs en petite quantité, comme TiO_2, MnO_2, etc. Les principales phases minérales sont le quartz-α, la mullite et les phases de type spinelle contenant du fer (19). Même si les cendres volantes étaient des substances homogènes, on y retrouverait la phase vitreuse au complet et il serait difficile de faire des évaluations qui ne soient pas ambigues.

Troisièmement, il est improbable que la composante vitreuse des cendres volantes ait une composition identique à la composition globale. La présence de phases cristallines riches en oxydes de SiO_2, de Al_2O3 et de fer a tendance à donner une composante vitreuse contenant moins de ces oxydes mais enrichie en CaO. Il serait donc plus approprié d'établir une corrélation entre la teneur en CaO de la phase vitreuse et le maximum de diffraction plutôt qu'avec la teneur en CaO de l'ensemble de la cendre volante.

Enfin, Lauf (39) a montré un point qui a été confirmé par la présente étude: les particules de cendre volante peuvent avoir des compositions chimiques et minéralogiques très différentes les unes des autres. Le halo amorphe du diagramme de diffraction représente donc la moyenne des contributions de dispersion de chaque particule de cendre volante.

En tenant compte des facteurs susmentionnés, qui ont tendance à compliquer les choses, nous allons maintenant commenter les résultats de Diamond (44) en les comparant aux données de diffraction mentionnées dans cette étude sur les verres synthétiques et les verres commerciaux.

Diamond a conclu que les maxima de diffraction observés entre 23° et 27° pour les cendres volantes à faible teneur en calcium (<20 % en poids de CaO) indiquaient une structure de verre de silice. Les valeurs indiquées ici semblent confirmer cette conclusion puisque les verres Na_2O-SiO_2, de teneur élevée en silice, et les verres commerciaux ont leurs principaux maxima d'intensité dans cet intervalle. Pour la silice fondue, le maximum de diffraction est situé légèrement en dessous de cet intervalle.

Le saut du maximum de diffraction à une valeur de $2\theta_{max}$ égale à 32° environ, observé par Diamond (44) pour les cendres volantes à forte teneur en calcium (>20 % CaO en poids) est également mis en évidence par les données de la figure 25. Pour la plupart des verres de la série Na_2O-SiO_2, on observe la présence de deux maxima de diffraction, le maximum correspondant à la valeur la plus élevée de $2\theta_{max}$ devenant plus prononcé pour le verre (32 % de Na_2O). On peut soupçonner qu'un phénomène semblable est à l'origine de l'apparition soudaine du maximum de diffraction élevé observé par Diamond (44) pour les cendres volantes à forte teneur en calcium.

Les deux maxima sont probablement présents dans la plupart des cendres volantes, mais il faut que la teneur en CaO soit d'environ 20 % dans l'ensemble des cendres volantes pour que le maximum le plus élevé devienne prédominant. Si l'on tient compte du troisième point mentionné plus haut, il se peut que la teneur réelle en CaO de la phase vitreuse doive dépasser 20 % pour que l'on distingue ce maximum supérieur.

Là encore, il est intéressant de noter la similitude remarquable entre les diagrammes de diffraction et les maxima de diffraction pour les verres CaO-Al_2O_3-SiO_2. Rien ne montre la présence d'un maximum secondaire pour des valeurs de 2θ plus faibles, ce qui suggère une structure fortement dépolymérisée.

CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE DRX

Voici les principales conclusions tirées de l'étude par diffraction des rayons X sur des verres expérimentaux et commerciaux, des cendres volantes et des laitiers.

1. Le halo amorphe peut contenir plusieurs maxima de diffraction correspondant à des éléments structurels différents dans la composante vitreuse du matériau étudié.

2. Le saut observé par Diamond (44) pour les maxima de diffraction des cendres volantes américaines de teneur en CaO supérieure à 20 %, est probablement dû à la présence d'un autre maximum prononcé dans ces cendres volantes.

3. On a montré dans cette étude que plusieurs compositions vitreuses différentes pouvaient donner des valeurs similaires de $2\theta_{max}$, proches de la valeur observée pour $C_{12}A_7$.

4. Pour divers déchets vitreux, les corrélations sont meilleures lorsqu'on tient compte de la relation entre $2\theta_{max}$ et la teneur totale en éléments modificateurs.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF)

Il faudrait tenir compte d'un certain nombre de facteurs lorsqu'on interprète les spectres IRTF des cendres volantes et laitiers intervenant dans cette étude.

Composition globale

Puisque la composition et la structure sont liées entre elles, la concentration des principaux constituants de réseau (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) et des principaux modificateurs (CaO, MgO, et Na_2O) est un élément important. Lorsqu'on connaît la teneur en oxydes, on peut en déduire les caractéristiques structurelles en comparant les spectres de vibration des déchets étudiés ici avec les données publiées sur les minéraux et les verres qui ont une composition analogue.

Composition des particules

Les analyses MEB (au microscope électronique à balayage) réalisées dans le cadre de ce projet ont montré que la composition des particules peut

varier considérablement. La composition, déduite des spectres de vibration, est donc une valeur moyenne sur la totalité de l'échantillon examiné. Ce facteur est plus important pour les cendres volantes que pour les laitiers puisque ces derniers sont des déchets vitreux probablement plus homogènes en ce qui concerne les particules qu'ils contiennent.

SPECTRES IRTF DES CENDRES VOLANTES ET DES LAITIERS

Les spectres IRTF des neuf cendres volantes canadiennes et des deux laitiers ferreux (figure 25) se ressemblent sur plusieurs points. Ils montrent tous une large bande nettement prononcée centrée entre 1 085 et 929 cm^{-1}, à ~1 430 cm^{-1} environ et à ~1 630 cm^{-1} environ. Enfin, ces spectres montrent également une large bande asymétrique située entre 3 426 et 3 462 cm^{-1}. Nous allons maintenant étudier tour à tour ces caractéristiques et leur importance en ce qui concerne la structure des déchets vitreux.

~3400 cm-1, ~1630 cm-1

Le spectre de vibration de l'eau faiblement adsorbée est caractérisé par des bandes larges à ~3 400 cm^{-1} et ~1 600 cm^{-1}. Ces caractéristiques ont été invariablement observées dans les spectres IRTF des matériaux étudiés ici. La figure 26 représente le spectre de la cendre volante de Sundance entre 4 400 et 400 cm^{-1}. On y distingue nettement les deux pics de H_2O.

La bande large à ~3 400 cm^{-1} peut correspondre aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de l'eau adsorbée. La bande ~1 600 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation (ν_2) de l'eau adsorbée.

La présence des deux bandes correspondant à l'eau prouve que ces cendres volantes et verres contiennent toujours un peu d'eau. Les positions des pics indiquent une faible adsorption de l'eau plutôt qu'une liaison chimique. L'adsorption se produit probablement par formation de liaisons hydrogène de force moyenne (18).

~1 430 cm-1

On observe nettement une bande située à peu près à cet endroit du spectre pour les deux laitiers ferreux, mais elle est absente des spectres IRTF des cendres volantes. Cette bande peut être due aux nitrates, aux carbonates, ou aux borates. L'analyse chimique montre que la teneur en carbone est assez faible (0,76 % pour le laitier Standard et 0,04 % pour le laitier Atlantic). La position de la bande indique toutefois clairement la présence de carbonate (20). Il est probable que l'apparition de la bande soit liée à la présence de $CaCO_3$ formé par réaction entre Ca^{2+} du laitier et le CO^2 atmosphérique. La bande ~1 430 cm^{-1} est absente des cendres volantes qui ont une teneur nettement plus faible en Ca^{2+}.

1 300-750 cm-1

La caractéristique la plus prononcée des spectres IRTF est une large bande centrée entre 1 085 et 928 cm^{-1}. La position de la bande signifie la présence d'une forte concentration de silicate, et peut-être la contribution de groupements d'aluminate et d'aluminosilicate. On a mentionné dans la section précédente que les polyèdres isolés SiO_4 ont des fréquences d'élongation situées dans l'intervalle 100-800 cm^{-1}, alors que l'adsorption des polyèdres condensés SiO_4 se produit entre 1 200 et 900 cm^{-1}.

Dans chacune de ces catégories, il existe un grand nombre de structures possibles, chacune donnant plusieurs bandes prononcées. La structure des matériaux peut nous donner de nombreux renseignements. On observe des tétraèdres isolés SiO_4 pour l'orthosilicate $ZrSiO_4$ (zircon) et les olivines (M_2SiO_4; M' = Ca, Mn, Fe, Co, Ni). Ces minéraux ont une bande prononcée dans l'intervalle 100-850 cm^{-1}, qui peut être divisée en plusieurs sous-bandes.

Les silicates condensés ont en général deux séries de bandes; on observe l'une d'entre elles à une fréquence plus élevée que celle des polyèdres SiO_4 isolés que l'on attribue aux vibrations d'élongation asymétrique des groupements Si-O-Si et O-Si-O. Par exemple, on observe des bandes entre 1 200 et 950 cm^{-1} pour des silicates en chaîne (SiO_3) qui constituent les structures de

réseau de Li_2SiO_3 et Na_2SiO_3. Les silicates en anneau observés dans $CaSiO_3$-α (pseudowollastonite) et dans $Cu_6Si_4O_{18}$ (dioptase) donnent également lieu à une adsorption dans cet intervalle.

La deuxième série de bandes correspondant aux vibrations d'élongation symétrique des groupements Si-O-Si et O-Si-O peut être observée à l'extrémité inférieure de l'intervalle de SiO_4 isolé, entre 900 et 550 cm^{-1}.

Des tendances semblables à celles des silicates en chaîne sont observées pour les silicates condensés qui ont un degré de polymérisation plus élevé, comme les silicates présents dans le talc et les argiles contenant de la bentonite. Mais on observe souvent un chevauchement assez important avec l'intervalle associé aux polyèdres SiO_4 isolés.

Les verres silicates ont des bandes qui sont souvent beaucoup plus larges que celles des composés cristallins de composition identique mais la position des maxima d'intensité est souvent la même, ce qui suggère que les verres ont une structure semblable à celle de leurs polymorphes cristallins.

La présence de Al ne modifie pas considérablement cette structure puisque Al peut remplacer Si en tant que constituant de réseau et que les vibrations d'élongation et de courbure Si-O-Al présentent souvent une adsorption dans le même intervalle que les équivalents Si-O-Si. Le rapport de Si:Al dans les cendres volantes est situé entre 3,5:2 et 5:2 pour la plupart des compositions étudiées. On peut décrire de manière raisonnable la bande principale dans cet intervalle par ν_{as} Si-O-Si ou ν_{as} Si-O-Al (as = élongation asymétrique).

Les spectres IRTF ne permettent pas d'identifier en détail les caractéristiques structurelles et donnent, par nécessité, une représentation moyenne du globale, mais ils permettent toutefois de faire des déductions intéressantes. Premièrement, la fréquence à laquelle la bande dominante dans cet intervalle atteint son maximum constitue un indicateur du degré global de polymérisation du réseau. En général, un faible maximum de fréquence correspond à un moindre degré de polymérisation, c'est-à-dire à un réseau dont le degré de connectivité est faible.

Ainsi, la cendre volante Estevan, le laitier Standard et le laitier Atlantic, dont les maxima de bande sont situés entre 957 et 928 cm^{-1}, sont beaucoup moins polymérisés que, par exemple, la cendre volante de Lakeview dont le maximum de bande est situé à 1 085 cm^{-1}. On peut s'attendre à ce qu'une structure de réseau plus faible soit plus facile à décomposer chimiquement. À cet égard, on peut établir une corrélation entre le maximum de bande et la réactivité chimique, c'est-à-dire qu'un maximum faible correspond probablement à un déchet plus réactif.

Le rapport entre les constituants de réseau et les cations modificateurs influence le degré de polymérisation. Une augmentation de la proportion des modificateurs a tendance à entraîner la rupture des liaisons Si-O et Al-O dans le réseau, et à donner une structure davantage dépolymérisée.

On a trouvé, pour les coefficients de corrélation de ν_{Si-O} avec la teneur en CaO et la teneur totale en modificateur des valeurs égales à -0,755 et -0,840 respectivement. Ainsi, une teneur plus élevée en modificateurs et - dans une moindre mesure - une teneur plus élevée en CaO correspond à un maximum de bande plus faible, ainsi qu'à un réseau plus dépolymérisé et un matériau plus réactif. Il serait intéressant d'établir expérimentalement le degré de corrélation entre le maximum de bande et la réactivité de ces déchets.

Soulignons ici un point qui mérite l'attention. Il est possible que Al agisse partiellement comme modificateur pour ces déchets, en particulier lorsque la proportion des autres modificateurs est faible. Nous n'avons pas à chercher dans cette étude à établir dans quelle mesure cela est vrai pour le système étudié.

Il existe dans cet intervalle des caractéristiques mineures qui méritent d'être notées. Premièrement, on remarque une diminution de ν_{Si-O} pour les trois cendres volantes d'Alberta - Wabamun, Sundance et Forestburg. Cette diminution ne correspond pas à la variation de teneur en CaO observée mais elle s'explique lorsqu'on prend en considération la diminution de teneur en SiO_2 et l'augmentation de la proportion totale de modificateurs.

On note dans la cendre volante de Thunder Bay la présence de deux pics nets et mineurs à 1 142 et 1 103 cm^{-1} à l'intérieur de la bande principale située à 1 016 cm^{-1}. On s'est également aperçu que cette cendre volante a des phases cristallines différentes de celles des autres cendres volantes (sulfates). La bande 1 103 cm^{-1} correspond peut-être à la fréquence d'élongation ν_3 du groupe sulfate (SO_4). Ceci est probablement le cas puisqu'on peut également discerner la vibration de courbure correspondante ν_4 à 610 cm^{-1}. Les bandes situées à 1 142 cm^{-1} (ainsi qu'à 638 cm^{-1} et 676 cm^{-1}) peuvent également provenir des vibrations du sulfate. L'anhydrite ($CaSO_4$) a des bandes à 1 108, 1 128 et 1 160 (ν_3) ainsi qu'à 609, 628 et 674 (ν_4).

676-795 cm^{-1}

Tous les spectres IRTF montrent une bande dans cette région. Une bande située dans la région 800-600 cm^{-1} a été attribuée à ν_3 Si-O-Si ou ν_3 Si-O-Al (vibrations symétriques) (29). Cette bande se comporte comme l'élongation asymétrique correspondante (ν_{as}), avec une diminution de fréquence lorsque le réseau est de plus en plus dépolymérisé. La bande à 684 cm^{-1}, observée dans le spectre IRTF des cendres de Dalhousie, peut être attribuée à ν_s Si-O-Fe puisque le remplacement de Al par Fe diminue la fréquence de cette bande.

520-453 cm^{-1}

La bande de cette région est centrée sur ~463 cm^{-1} pour la plupart des compositions. On peut l'attribuer au mode de déformation O-Si-O du réseau de silicate. Cette bande augmente en fréquence lorsque le degré de polymérisation du réseau diminue. C'est ce que l'on observe effectivement pour les laitiers Standard et Atlantic mais non pas pour les cendres volantes Estevan.

550-571 cm^{-1}

On observe cette bande pour les cendres de Nanticoke, Lakeview, Lingan et Dalhousie. Il est possible qu'elle corresponde à une vibration Fe-O car l'on n'observe sa présence que dans les déchets vitreux à forte teneur en fer.

CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier s'est révélée être une technique utile pour établir la corrélation des paramètres de composition et de structure dans les cendres volantes et les laitiers. En particulier, la position de la bande principale d'élongation silicate-aluminate peut être corrélée avec la teneur totale en modificateurs ($CaO + MgO + Na_2O + K_2O$) et, dans une moindre mesure, avec la teneur en CaO du déchet vitreux. La technique est potentiellement utilisable pour établir la corrélation entre la structure et la réactivité des déchets vitreux.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Une quantité considérable de données sur neuf cendres volantes canadiennes et deux laitiers ferreux a été recueillie dans le cadre de ce projet et les résultats sont résumés ci-dessous.

1. Les données d'analyse chimique indiquent que les cendres volantes étudiées contiennent des niveaux faibles (<5 %) ou moyens (5-15 %) de CaO. La teneur en SiO_2 varie considérablement (37,1-58,6 %) tandis que la teneur en Al_2O_3 est en général située autour de ~21 %. Dans une des cendres volantes (Dalhousie), on a observé une teneur en fer exceptionnellement élevée (38,9 % de Fe_2O_3) et des teneurs faibles en aluminium (12,3 % d'Al_2O_3) et en silicium (37,1 % de SiO_2). Les deux laitiers étudiés ont une composition chimique typique des laitiers ferreux d'Amérique du Nord.

2. Les mesures d'aire de surface par B.E.T. (point triple) ont donné des valeurs situées entre 0,4 et 4,4 $m^2.g^{-1}$. Ces valeurs sont souvent d'un ordre de grandeur plus élevé que les aires de surface données par la méthode Blaine. On en a conclut que la technique B.E.T. est mieux appropriée que la méthode Blaine pour déterminer une aire de surface représentative d'une cendre volante ou d'un laitier.

3. Deux méthodes ont été souvent utilisées pour déterminer la teneur en verre des matériaux intervenant dans cette étude. On a utilisé la diffraction quantitative des rayons X (DQRX) pour calculer les pourcentages en masse de quartz-α, de

mullite, de magnétite et d'hématite, et par différence, la teneur en verre. La seconde méthode, la diffraction RX non cristalline (DRXNC) utilise l'intensité de la bosse amorphe à une valeur donnée de 2θ pour le déchet vitreux en question, par rapport à une série de mélanges de références. Les procédures correspondant à ces deux techniques ont été mises au point dans le cadre de ce projet. La méthode DQRX a donné des teneurs en verre situées entre 53,5 et 94,5 % et la méthode DRXNC a donné des valeurs comprises entre 42,8 et 99,3 %. La corrélation des teneurs en verre déterminées par les deux techniques est médiocre ($r = -0,60$).

4. À partir d'une évaluation des ouvrages publiés, on a étudié plusieurs approches de détermination de la teneur en verre. La diffraction des rayons X par intensité différentielle (DRXID) est une méthode qui peut être potentiellement utile. L'analyse McMaster des particules ne peut être utilisée que pour les laitiers. On s'est aperçu que les teneurs en verre déterminées à l'aide de cette méthode variaient beaucoup en fonction des opérateurs bien que la reproductivité des résultats était bonne pour chaque opérateur. Les examens optiques ou électro-optiques, combinés avec une analyse d'image semblent peu prometteurs pour déterminer la teneur en verre des cendres volantes parce que l'équipement utilisé lors de cette étude ne permet pas de faire une distinction claire entre les phases vitreuse et cristalline.

5. L'examen au microscope électronique (MEB) de la cendre volante de Wabamun a montré la présence de quatre types de particules au moins: sphères solides, cénosphères, plérosphères et particules de formes irrégulières. L'analyse dispersive aux rayons X (ADRX) a montré des variations considérables de composition entre les diverses particules et une variation un peu moindre au sein d'une même particule.

6. Une étude approfondie de la structure a été effectuée par diffraction de poudre RX sur des verres expérimentaux, des verres commerciaux et sur les onze matériaux faisant l'objet de cette étude. Le saut observé par Diamond pour les maxima de diffraction des cendres volantes contenant plus de 20 % de CaO a été expliqué à partir des résultats obtenus par DRX sur les verres expérimentaux. On a montré qu'on pouvait en général obtenir plus de deux maxima de diffraction. Le saut observé peut être attribué à l'apparition d'un autre maximum qui devient la caractéristique dominante dans le halo amorphe. On a montré dans cette étude que des verres expérimentaux de composition très variée avaient des valeurs maximales de 2θ proches du maximum de 2θ correspondant au verre $C_{12}A_7$. Enfin, on a vu que la corrélation était meilleure lorsqu'on comparait les maxima de diffraction à la concentration totale en modificateurs du déchet vitreux.

7. Les spectres IRTF des matériaux étudiés ont été recueillis en guise de moyen supplémentaire de détermination des caractéristiques structurelles. On a observé que le maximum de fréquence du pic d'élongation dominant du silicate-aluminate était en corrélation inverse avec la teneur totale en oxydes modificateurs.

8. En ce qui concerne les principaux objectifs de ce projet - la mise au point d'une théorie générale pour prévoir le comportement des déchets vitreux (cendres volantes, fumées de silice et laitiers) - des progrès ont été réalisés en vue d'établir des méthodes permettant de caractériser ces matériaux et d'étudier leur structure et leurs phases vitreuses. En particulier, des réalisations ont été faites dans les domaines suivants:

Caractérisation de l'aire de surface

On a vu que l'analyse B.E.T. à l'aide du krypton au lieu de l'azote était un moyen efficace d'établir l'aire de surface des déchets vitreux.

Mesure de la teneur en verre

Deux approches utilisant la diffraction des rayons X ont été mises au point pour déterminer les teneurs en verre des déchets vitreux. Ces techniques (DQRX et DRXNC) présentent, par rapport aux approches optiques, l'avantage d'être applicables à toutes les catégories de déchets vitreux puisqu'elles ne dépendent pas de l'aptitude à faire une distinction visuelle entre les phases.

Structure des déchets vitreux

La diffraction des rayons X et la spectroscopie IRTF se sont révélées être des techniques utiles pour la caractéri-

sation des déchets vitreux. De nouveaux renseignements ont été obtenus sur la nature du halo amorphe dans les diagrammes de diffraction des rayons X. Ils constituent un progrès par rapport aux études déjà faites par d'autres chercheurs.

Les résultats obtenus jusqu'à présent dans le cadre de ce projet seront extrêmement utiles pour les travaux réalisés ultérieurement sur la cinétique et les mécanismes de l'hydratation des déchets vitreux intervenant dans cette étude.

RECOMMANDATIONS

Les recommandations suivantes sont fondées sur une évaluation des résultats déjà publiés et sur les résultats expérimentaux exposés dans ce rapport final.

1. Méthode pour mesurer la teneur en verre

Deux méthodes (DQRX et DRXNC) ont été mises au point dans le cadre de ce projet pour déterminer la teneur en verre. Ces deux techniques sont, en principe, applicables à toutes les catégories de déchets vitreux, c'est-à-dire les cendres volantes, les fumées de silice et les divers types de laitier. On a vu également qu'une de ces techniques présente certains inconvénients pour certains déchets vitreux.

La technique DQRX risque de constituer un moyen très long d'évaluer la teneur en verre d'un échantillon qui comporte un nombre considérable de phases cristallines peu communes. L'approche DRXNC, d'autre part, ne peut être utilisée pour un matériau qui ne peut être vitrifié par trempe rapide.

Il faudrait évaluer le temps et les efforts que nécessite la mise au point de chacune de ces techniques jusqu'à ce qu'elles puissent être utilisées couramment pour faire une détermination rapide de la teneur en verre. Ce point mérite une attention particulière si l'on envisage d'incorporer ces techniques à des normes utilisables dans l'industrie.

De plus, les méthodes établies pour la préparation des courbes de référence dans l'approche DQRX pourraient être améliorées pour donner des intervalles plus représentatifs des phases cristallines/références internes.

La mauvaise corrélation entre les méthodes DQRX et DRXNC pour les neuf matériaux évalués à l'aide des techniques pose un problème. Il faut peut-être envisager une approche circulaire faisant intervenir plusieurs laboratoires utilisant les méthodes décrites dans ce rapport. On recommande aussi d'augmenter considérablement le nombre de matériaux étudiés pour pouvoir faire une meilleure évaluation statistique de la fiabilité des deux approches.

Une généralisation utile du projet serait de faire une étude comparative à l'aide de plusieurs techniques optiques (IRTF, Raman) ou électro-optiques, en plus des méthodes DQRX et DRXNC, pour mesurer la teneur en verre des laitiers ferreux. Ces laitiers ont une composition minéralogique relativement simple, contiennent souvent une seule phase cristalline et ont une phase vitreuse homogène.

La méthode de diffraction des rayons X par intensité différentielle (DRXNC), soumise à une évaluation préliminaire dans le cadre de ce projet, mérite d'être étudiée de manière plus approfondie. Il serait facile d'inclure une évaluation de cette méthode dans une phase ultérieure du projet puisque les analogues vitreux et redévitrifiés des dix matériaux étudiés ont déjà été préparés.

2. Caractérisation de la structure

La diffraction des rayons X, la spectroscopie IRTF et l'analyse MEB/ADRX ont été utilisées avec succès pour caractériser les onze matériaux faisant l'objet de cette étude. Des progrès considérables ont été réalisés en vue d'expliquer la nature du maximum de diffraction observé dans le halo amorphe du diagramme DRX.

On a trouvé que les maxima multiples de diffraction observés dans les verres expérimentaux et l'existence d'une relation entre les valeurs de 2θ et les intensités relatives de ces maxima sont des facteurs importants. Il serait possible de clarifier encore mieux les choses en préparant une série de verres expérimentaux à l'aide de l'approche décrite à l'annexe A. Ces verres

auraient la composition moyenne de la phase vitreuse des cendres volantes. On pourrait recueillir les diagrammes de diffraction de ces verres et observer les maxima de diffraction sans l'interférence due aux phases cristallines qui les accompagnent. En incluant plusieurs cendres volantes à forte teneur en calcium (provenant des États-Unis au besoin), on pourrait recueillir les diagrammes de diffraction RX d'une série de cendres volantes et d'analogues de leurs phases vitreuses couvrant un large éventail de teneurs en CaO. Cette étude permettrait de déterminer la corrélation existante entre les facteurs de composition et les caractéristiques du diagramme de diffraction.

La spectroscopie IRTF ou Raman pourrait servir, lors d'études ultérieures, à expliquer des caractéristiques structurelles liées à la réactivité des déchets vitreux. Un affaiblissement de la fréquence d'élongation silicate-aluminate peut être interprété comme un signe de dépolymérisation du réseau avec augmentation de sa réactivité. Il se peut donc que les données IRTF concordent avec les données de réactivité provenant des études d'hydratation.

L'analyse MEB/ADRX peut servir à faire une classification des types de particules et de leurs compositions moyennes. Il serait utile de savoir si certains oxydes, notamment CaO, Fe_2O_3 et TiO_2 sont en forte concentration dans un nombre de particules relativement faible ou s'ils sont répartis plus ou moins uniformément sur toutes les particules. Les données recueillies pour la cendre volante de Wabamun semblent indiquer que le premier cas est plus représentatif que le second.

CANMET utilise une nouvelle technique pour faire la caractérisation chimique des types de particules présentes dans les cendres volantes. Cette méthode compare les propriétés chimiques déterminées par ADRX pour chaque particule à un fichier de composition minérale, afin d'identifier et de nommer les particules présentes dans le champ de la microsonde électronique. Elle permet d'identifier le quartz, la mullite et l'ensemble des oxydes de fer ainsi que des particules de compositions vitreuses diverses. Plusieurs hypothèses doivent être faites en ce qui concerne la cristallinité totale du quartz et de la mullite. Les résultats obtenus jusqu'à présent semblent comparables aux résultats donnés par les techniques de diffraction des rayons X.

RÉFÉRENCES

1. Roy, D.M. et Idorn, G.M. "Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortars and concrete"; ACI Journal; novembre-décembre 1982.

2. Mehta, P.K. "Pozzolanic and cementitious byproducts as mineral admixtures for concrete - A critical review"; Compte rendu du 1st International Conference on the use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-products in Concrete; 31 juillet - 5 août; Montebello; 1983.

3. Berry, E.E. "The cementitious properties of slags - A critical review"; Contrat d'Énergie, Mines et Ressources Canada (CANMET); mars 1982.

4. Berry, E.E., Hemmings, R.T et Burns, J.S. "Coal ash in Canada: Ash as a potential resource"; Canadian Electrical Association; Rapport G195; 16 août, 1982.

5. Wolfslefer, J. "Study for the U.S. and Canada"; Internal Norcem Report; mars 1979.

6. Lea, F.M. The Chemistry of Cement and Concrete; Chemical Publishing Co.; New York; 1971.

7. Collings, R.K. et Wang, S.S.B. "Mineral waste resources of Canada, Report No. 7, Ferrous metallurgical wastes"; Rapport du CANMET 80-19E; Énergie, Mines et Ressources Canada; mai 1980.

8. Douglas, E. et Mainwaring, P.R. "Hydration and pozzolanic activity of non-ferrous slags"; Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 64(5), 1985; p. 700-06.

9. Douglas, E. Mainwaring, P.R. et Hemmings, R.T. "Pozzolanic properties of Canadian nonferrous slags"; 2nd International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete; Madrid, Espagne; avril 1986.

10. Collings, R.K., et Wang, S.S.B. "Universal waste resources of Canada. Report No. 8 - Non-ferrous metallurgical wastes"; Rapport du CANMET 81-17E; Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, 1981.

11. Douglas, E. "Canadian ferrous and non-ferrous slags for resource and energy conservation"; Rapport de Division ERP/MSL 83-61(TR), CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; Ottawa, 1983.

12. Schwiete, H.E. "The effect of cooling conditions and the chemical composition on the hydraulic properties of haematitic slags"; Forchungs-bericht des Lands Nordheim-Westfalen, No. 1186; 1983.

13. Smolczyk, H.G. "Glass structure and identification of slags"; Compte rendu du 7th Int. Congr. on the Chemistry of Cement, Paris, 1(III), 3-17; 1980.

14. Demoulian, E., Gourdin, P., Hawthorn, F. et Vernet, C. "Influence of slag chemical composition and texture on their hydraulicity"; Compte rendu du 7th Int. Congr. on the Chemistry of Cement, Paris, 2(III), 89-94; 1980.

15. Hooton, R.D. "Pelletized slag cement, hydraulic potential and autoclave reactivity"; thèse de D.Sc., Génie civil, Université McMaster; Hamilton; Ontario.

16. Clark. G.L. et Reynolds, D.H. "Ind. Eng. Chem, Anal., Ed. Vol. 8, 36; 1936.

17. Sehlke, K.H.L. "X-ray diffraction as a method of determining the portland cement content of mixtures of portland cement and milled granulated blast furnace slag"; Cement & Lime Manufacturer, XL, 4, 57-62; 1967.

18. Simons, H.S. et Jeffery, J.W. "An X-ray study of pulverized fuel ash"; J. Appl. Chem. 10, 328-336; 1960.

19. Williams, J.P., Carrier, G.B., Holland, H.J. et Farncomb, F.J. "The determination of the crystalline content of glass-ceramics", J. Materials Science, 2, 513-520; 1967.

20. Alexander, L.E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science; Chapitre 3, John Wiley & Sons Inc., New York; 1969.

21. Klug, H.P. et Alexander, L.E. "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials"; John Wiley & Sons; 1954.

22. Hooton, R.D. et Emery, J.J. "Glass content determination and strength development predictions for blast furnace slag"; Compte rendu de CANMET/ACI First Int. Conf. on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete; Montebello, Québec, Canada; 1983. Présentation SP 79-50, p. 943-964.

23. Mehta, P.K. "Testing and correlation of fly ash properties with respect to pozzolanic behaviour"; Electric Power Research Institute Project 1260-26, Final Report, Janvier 1984.

24. Ohlberg, S.M. et Strickler, D.W. "Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction"; J. Amer. Ceram. Soc., 45, 170-171; 1962.

25. Mather, K. Member of ASTM Committee C.1. Personal Communication (23 août, 1974) réf. 4.

26. Wakelin, J.H., Virgin, H.S. et Crystal, E. J. Appl. Phys., 30, 1654; 1959.

27. Emery, J.J., Kim, C.S. et Cotsworth, R.P. "Base stabilization using pelletized blast furnace slag"; J. of Testing and Evaluation, 4(1), 94-100; 1976.

28. Hooton, R.D. et Emery, J.J. "Determining the glass content of the vitrified blast furnace slags"; Présentation au Int. Conf. on slags and blended cements; Mons, Belgique; 7-11 sept., 1981.

29. Parker, T.W. et Nurse, R.W. "Investigation on granulated blast furnace slags for the manufacture of portland-blast furnace cement", National Building Studies, Technical Paper J.O.S.I.R., HSMO, Londres; 1949.

30. Schroder, F. "Slags and slag cements"; Compte rendu du 5th Int. Symposium on the chemistry of cement; 4, 149-199; Tokyo; 1968.

31. Foster, J.R. Private Communications, 1978, 179, 1980, réf. 4.

32. Schramli, W. "The characterization of blast furnace slags by means of differential thermal analysis"; Zement-Kalk-Gips, 15(4), 140-147; 1963.

33. Miller, R.G.J. et Willis, H.A., J. Polymer Sci., 19, 485; 1956.

34. Farrow, G. et Ward, I.M. Polymer, 1, 330; 1960.

35. Hendus, H. et Schnell, G. Kunststoffe, 51, 69; 1961.

36. Dougherty, K. "Slag chemistry characterization and potential uses"; Présentation au slag cements symposium, Penn. State University, 12-14 mars; 1984.

37. Carrier, G.B. "Electron microscopic technique for determining the percent crystallinity of glass-ceramic materials"; J. Am. Ceram. Soc., 47(8), 365-367; 1974.

38. Doherty, P.E. et Leombruno, R.R. "Transmission Electron Microscopy of Glass-Ceramics"; J. Am. Ceram. Soc. 47(8), 368-370; 1974.

39. Lauf, R.J. "Microstructures of coal fly ash particles"; Bull. Am. Ceram. Soc., 61(4), 487-490; 1982.

40. Hulett, L.D. et Weinberger, A.J. "Some etching studies of the microstructure and composition of large aluminosilicate particles in fly ash from coal-burning power plants"; Env. Sci. and Techn 14(8), 965-0970; 1980.

41. Hulett, Jr., Weinberger, A.J., Northcutt, K.C. et Ferguson, M. "Chemical species in fly ash from coal-burning power plants"; Science, 210, 1356-1358; 1980.

42. Terrier, P. "Research into the hydraulicity of granulated blast furnace slags"; CILAMS Information, 8(1), 1-6; 1973.

43. Kruger, J.E. "Contributions to the knowledge of the characteristics of vitreous blast furnace slag with a high magnesia content"; Thèse de D.Sc., Université of Pretoria, R.A.S., 175 pp.; 1976.

44. Diamond, S. "On the glass present in low-calcium and in high-calcium fly ashes"; Cement and Concrete Research, Vol. 13, 459-464; 1983.

45. Valenkov, N., et Poral-Koshits, E.A., Z. Krist. Vol. 95; p. 195; 1936.

TABLEAUX

Tableau 1 – Production annuelle de déchets vitreux au Canada

Type	Quantité ($x10^6$ tonnes)	Réf.
Laitiers ferreux	2,84	(3)
Laitiers d'acier	3,22	(3)
Laitiers non ferreux	3,73	(3)
Cendres volantes	2,5	(4)
Fumée de silice	0,2	(5)

Tableau 2 – Provenance et quantité de laitiers ferreux au Canada

Source N°	Lieu	Quantité (tonnes par an)
F1	Sydney, Nouvelle-Écosse	172 000
F2	Sault-Ste-Marie, Ontario	1 100 000
F3	Hamilton, Ontario	660 000 (220 000 en pastilles)
F4	Hamilton, Ontario	907 000
	Total	2 839 000

Extrait de la référence 18.

Tableau 3 – Provenance et quantités de laitiers d'acier au Canada

Source N°	Lieu	Quantité (tonnes par an)
S1	Sydney, Nouvelle-Écosse	127 000
S2	Montréal, Québec	5 400
S3	Montréal, Québec	9 000
S4	Contrecoeur, Québec	227 000
S5	Contrecoeur, Québec	16 000
S6	Sault-Ste-Marie, Ontario	635 000
S7	Welland, Ontario	27 000
S8	Burlington, Ontario	36 000
S9	Hamilton, Ontario	640 000
S10	Whitby, Ontario	455 000
S11	Hamilton, Ontario	500 000
S12	Hamilton, Ontario	450 000
S13	Selkirk, Manitoba	14 000
S14	Regina, Saskatchewan	65 000
S15	Edmonton, Alberta	10 000
S16	Vancouver, Colombie-Britannique	6 000
	Total	3 222 400

Extrait de la référence 7.

Tableau 4 – Provenance et quantités de laitiers de fonderies de cuivre, de nickel et de plomb au Canada

Source N°	Lieu	Métal	Quantité (tonnes par an)
1	Noranda, Québec	Cu	474 000
2	Noranda, Québec	Ni	252 000
3	Murdochville, Québec	Cu	308 000
4	Falconbridge, Ontario	Cu, Ni	600 000
5	Copper Cliff, Ontario	Cu	145 000
6	Copper Cliff, Ontario	Ni	1,451 000
7	Thompson, Manitoba	Ni	464 000
8	Flin Flon, Manitoba	Cu	-
9	Kamloops, Colombie-Britannique	Cu	-
10	Belledune, Colombie-Britannique	Pb	127 000
11	Trail, Colombie-Britannique	Pb	159 000
			3 728 000

Extrait des références 10, 11.

Tableau 5 – Statistiques de production/utilisation des cendres de charbon: Principales utilisations des cendres dans le monde (1977)*

Production de cendres	É.-U.	Pologne	Royaume-Uni	Rép. Féd. d'Allemagne	Rép. Dém. d'Allemangne	Canada	Monde
Quantité totale de cendres produites ($x10^3$ tonnes)	61 495	15 000	12 336	15 000	15 000	2 626	278 443
Quantité totale de cendres utilisées ($x10^3$ tonnes)	9 079	5 512	5 070	3 413	2 485	711	31 605
% de la production qui est utilisé	14,8	36,7	41,1	22,7	16,5	27,1	11,4
Utilisation finale:	---Pourcentage par rapport à la quantité de cendre utilisée---						
1. Remblai structuré	24,3	0,2	44,8	5,8	-	75,9	18,3
2. Remplacement du ciment portland	15,8	9,1	--	9,1	-	18,3	17,7
3. Addition au ciment portland	4,1	1,8	0,6	--	24,2	0,3	12,9
4. Stabilisateur de routes	4,7	38,1	--	--	1,6	--	10,1
5. Blocs de béton aéré	--	18,2	32,2	--	1,0	--	5,8
6. Sable de décapage et de revêtement de toitures †	14,9	--	--	7,8	--	--	5,1
7. Charge minérale ajoutée à l'asphalte	1,3	--	--	29,3		?	3,7
8. Matière première de ciment	5,3	--	--	4,6	-	--	3,2
9. Agrégat léger*	2,88	?	6,0	--	9,1	--	2,5
10. Briques et céramiques	--		--	6,9	3,4	--	1,8
11. Tous autres usages**	26,9	32,7	16,4	36,6	60,6	5,2	30,1

† laitiers de chaudières et de cyclones

* cendre résiduelle et cendre frittée (Lytag).

** agriculture, matériaux de remplissage, lutte contre le verglas, extraction minière, laine minérale, mortier, etc.

Tableau 6 – Techniques servant à déterminer la teneur en verre

Technique	Utilisée pour	Réf.
1. Techniques aux rayons-X		
- Méthode DQRX	poussières minérales, ciment portland, cendres de charbon, laitiers, vitrocéramiques	17-21, 23-25
- Méthode d'intensité amorphe	vitrocéramiques,	26
- Méthode de la bosse amorphe	pozzolanes	17, 27, 28
- Méthode amorphe cristalline	polymères	29
- Méthode d'intensité différentielle	polymères	30
2. Techniques optiques		
- Analyse McMaster de particules	laitiers	17, 24, 31
- Technique optique d'Afrique du Sud	laitiers	32
- Méthode Parker et Nurse	laitiers	33
- Méthode optique de Rheinhausen	laitiers	34
- Composition minérologique optique	laitiers	35
3. Techniques spectroscopiques		
- Méthode automatisée de réflection des UV	laitiers	36, 37
- Méthode UV Rheinhausen	laitiers	34, 37
- Méthode aux infrarouges	polymères, laitiers, cendres volantes	22, 12, 41
- Méthode RMN	polymères	22
4. Techniques électro-optiques	vitrocéramiques	42,43, 44
5. Méthode en solution	cendres volantes	45, 46
6. Méthode fondée sur la densité	polymères	22

Tableau 7 – Méthodes potentiellement utilisables pour la détermination de la teneur en verre

Méthode DQRX
Méthode d'intensité amorphe
Méthode de la bosse amorphe
Méthode de dispersion amorphe-cristalline
Méthode d'intensité différentielle
Méthode aux infrarouges
Technique au microscope électronique TME
Technique en solution
Technique fondée sur la densité

Tableau 8 – Composition des cendres volantes et laitiers ferreux

Source	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	P_2O_5	SO_3	TiO_2	Cr_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	SrO	CaO	MgO_2	NA_2O	K_2O	ZnO	PbO	C	PA	Total
Wabamun	58,6	21,3	0,16	0,09	0,34	0,63	<0,01	0,07	3,33	-	11,1	1,80	0,57	0,67	0,007	0,005	0,51	0,77	99,3
Sundance	53,7	23,2	0,17	0,11	0,34	0,59	<0,01	0,06	3,86	-	12,5	1,36	2,03	0,55	0,009	0,008	0,49	0,39	99,0
Forestburg	52,0	21,2	0,74	0,42	0,52	0,44	<0,01	0,05	5,08	-	10,5	1,61	4,74	1,17	0,010	0,006	0,10	0,77	98,6
Nanticoke	48,8	21,5	0,14	0,27	0,96	1,00	0,01	0,04	10,6	-	5,95	1,12	0,87	0,95	0,011	0,007	6,30	7,54	98,5
Lakeview	43,7	22,7	0,17	0,33	1,66	1,11	0,02	0,04	15,7	-	3,82	1,09	0,87	1,63	0,021	0,007	7,34	9,7	100,2
Lingan	45,5	22,5	0,04	0,13	0,97	0,85	0,02	0,09	20,1	-	1,29	1,37	0,83	3,32	0,037	0,024	2,53	3,47	99,6
Dalhousie	37,1	12,3	0,04	1,55	1,77	0,60	0,01	0,25	38,9	-	4,45	0,78	0,64	1,64	0,019	0,005	0,42	1,54	100,5
Estevan	43,2	22,1	-	0,41	0,85	0,78	<0,01	0,03	3,45	0,49	13,0	3,15	8,43	0,84	-	-	0,53	0,93	97,3
Thunder Bay	41,2	21,1	-	0,64	6,84	0,93	<0,01	0,03	3,92	0,52	12,4	3,09	6,91	0,01	-	-	0,15	2,31	98,7
Standard	38,8	6,55	-	0,02	3,30	0,30	<0,01	1,19	1,30	0,04	35,1	12,1	0,37	0,47	-	-	0,76	0,84	100,3
Atlantic	35,1	9,34	-	0,02	2,90	0,34	<0,01	0,46	0,98	0,04	40,1	9,62	0,18	0,22	-	-	0,04	-1,84	99,4

Tableau 9 – Poids spécifiques des matériaux étudiés

Source	Pycnométrie		Méthode Le Chatelier	
	Tel que reçu	Après broyage	Tel que reçu	Après broyage
Wabamun	2,28	2,47	2,13	1,99
Sundance	2,15	2,44	1,99	2,89
Forestburg	2,00	2,43	1,61	2,50
Nanticoke	2,32	2,59	2,16	2,50
Lakeview	2,52	2,61	3,74	2,43
Lingan	2,60	2,76	1,82	2,66
Dalhousie	3,10	3,05	2,97	3,52
Estevan	2,49	-	-	-
Thunder Bay	2,67	-	-	-
Laitier Standard	3,00	-	-	-
Laitier Atlantic	2,98	-	-	-

Tableau 10 – Densité, taille des particlule et aire de surface des matériaux étudiés

Source	Poids spécifique moyen ($g.cm^{-3}$)*	Analyse sédigraphique aire de surface ($m^2.g^{-1}$)**	Retenue par tamis n° 325 tamisage humide	B.E.T. (krypton) ($m^2.g^{-1}$)	Blaine ($m^2.g^{-1}$)
Wabamun	2,28	0,2587	42,5	2,2	0,2387
Sundance	2,15	0,3247	18,1	1,0	
Forestburg	2,00	0,5360	30,6	1,9	
Nanticoke	2,32	0,2463	39,7	3,8	
Lakeview	2,52	0,3864	21,6	4,4	
Lingan	2,60	0,3441	16,4	1,0	
Dalhousie	3,10	0,1954	17,8	0,4	0,2127
Estevan	2,49	0,5256	22,7	1,6	
Thunder Bay	2,67	0,4877	3,1	1,1	
Laitiers standard	3,00	0,5362	12,6	2,5	
Laitiers Atlantic	2,98	0,7201	1,7	2,0	

* Par Pycnométrie.
** Calculée en supposant que les particules ont une forme sphérique

Tableau 11 – Comparaison des concentrations de certains oxydes obtenus par analyse MEB/ADRX et par analyse chimique

Oxyde	MEB/ADRX		Analyse chimique (cendre en vrac)
	Intervalle	Moyenne (nombre de zones)	
SiO_2	15,58-87,13	52,62 (8)	58,6
Al_2O_3	5,66-25,58	15,41 (8)	21,3
SO_3	5,11- 5,38	5,19 (2)	0,34
TiO_2	2,28-11,60	6,94 (2)	0,63
FeO, Fe_2O_3	1,59-76,88 (FeO)	17,39 (5) (FeO)	3,33 (Fe_2P_3)
CaO	1,80-53,16	19,43 (7)	11,1
MgO	0,59- 1,78	1,34 (3)	1,80
K_2O	4,40	4,40 (1)	0,76

Tableau 12 – Analyse ADRX des oxydes contenus dans une section transversale de cendre volante Wabamun

Oxyde	ZONE						
	A	B	3	4A	4B	4C	4D
SiO_2	26,96	70,07	51,27	66,84	55,69	63,15	49,24
Al_2O_3	4,80	7,17	31,29	15,70	14,68	20,56	16,35
TiO_2	1,50	0,48	4,86	1,71	4,06	1,60	1,91
FeO	24,78	2,75	2,27	3,08	5,78	3,03	5,32
SO_3	-	-	-	-	3,04	-	-
CaO	41,56	18,57	9,17	6,12	8,53	4,80	23,87
MgO	0,40	0,34	0,33	0,31	-	-	0,68
K_2O	-	-	0,80	6,24	7,52	6,45	2,64
MnO	-	0,17	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	0,70	0,41	-

Tableau 13 – Résultats d'une analyse des laitiers Standard et Atlantic* par la méthode modifiée McMaster de la particule individuelle

Échantillon	X	S_x	S_{x-1}	X(n)	S_n
Opérateur A					
Laitier Standard	87,0	13,1	13,0	84,3	2,3
(sans plaque	81,4	19,1	19,3		
de gypse)	84,4	17,1	17,3		
Laitier Standard	75,2	20,6	20,8	75,9	2,5
(plaque de	73,2	23,0	23,3		
gypse)	79,2	20,8	21,0		
Opérateur B					
Laitier Standard	48,2	36,0	36,4	47,1	1,1
		47,6	37,0	37,3	
		45,6	34,1	34,5	
Laitier Atlantic	60,8	33,5	33,8	59,7	1,8
		57,2	37,7	38,1	
		61,0	35,6	36,0	
Opérateur C					
Laitier Standard	70,0	24,7	25,0	73,7	2,8
		76,7	18,0	18,8	
		74,3	17,1	17,2	
Laitier Atlantic	69,4	26,3	26,6	68,9	1,3
		67,2	25,8	26,0	
			70,2	17,7	17,9

* Selon la norme A363-M1983 de l'ACNOR.

Tableau 14 – Composition minéralogique des cendres volantes canadiennes et des laitiers

Source	Phases détectées (1,2)
Wabamun	Q, M
Sundance	Q, M, H
Forestburg	Q, M
Nanticoke	Q, M, H, Ma
Lakeview	Q, M, H, Ma
Lingan	Q, M, H, M
Dalhousie	Q, M, H, M
Thunder Bay	Q, CS, $C\bar{S}$, $N_3A\bar{S}_6$
Estevan	Q
Laitier Standard	Mel
Laitier Atlantic	Mer

1 Q: α-quartz, M: mullite, H: hématite, Ma: magnétite, Mel: mélilite, Mer: merwinite, $C\bar{S}$: $CaSO_4$, $N_3A\bar{S}_6$: $Na_3Al(SO_4)_3$.

2 La sillimanite ($Al_2O_3.SiO_2$) a un diagramme de diffraction RX presque identique à celui de la mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$). (La phase indiquée ici dépend des intensités relatives de pics des deux phases.)

Tableau 15 – Rapports d'intensité pour les quatre phases et NACl

Quartz-α			Mullite			Magnétite			Hématite		
$2\theta_Q$	$2\theta_{NaCl}$	I_Q/I_{NaCl}	$2\theta_M$	$2\theta_{NaCl}$	I_{Ma}/I_{NaCl}	$2\theta_{Ma}$	$2\theta_{NaCl}$	I_{Ma}/I_{NaCl}	$2\theta_H$	$2\theta_{NaCl}$	$I_H/$
20,8	31,7	1,11	16,4	31,7	0,265	30,1	31,7	0,14	33,3	31,7	4,
26,7	31,7	6,11	26,0	31,7	0,470	35,4	31,7	2,38	35,7	31,7	3,
20,8	45,5	3,08	35,2	31,7	0,349	43,1	31,7	0,508	54,2	31,7	2,
26,7	45,5	15,9	16,4	45,5	0,847	57,1	31,7	0,555	33,3	45,5	8,
			26,0	45,5	1,68	30,1	45,5	2,00	35,7	45,5	6
			35,2	45,5	1,12	35,4	45,5	6,67	54,2	45,5	4
						43,1	45,5	1,42			
						57,1	45,5	1,56			

Tableau 16 – Teneurs en phases cristallines et en verre de sept cendres volantes canadiennes

Cendre volante	Quartz-α	Mullite	Magnétite	Hématite	PA	Verre
Wabamun	8,7	11,5	-	-	0,8	79,8
Sundance	4,1	10,2	-	1,4	0,4	83,9
Forestburg	2,9	6,1	-	-	0,8	90,2
Nanticoke	8,3	23,5	4,4	2,1	7,5	54,2
Lakeview	6,2	19,8	5,6	3,1	9,7	55,6
Lingan	4,0	12,6	6,2	1,6	3,5	72,1
Dalhousie	3,2	3,3	17,2	4,7	1,5	70,1

Tableau 17 – Paramètres de sédimentation

Source	Densité ($g.cm^{-3}$)	Solvant	Densité ($g.cm^{-3}$)	Viscosité 20°C (P)	Durée* (s)
CaF_2	3,18	éthanol	0,7893	0,0120	14 400
Mullite	3,07	éthanol	0,7893	0,0120	15 500
Verre**	2,54	éthanol	0,7893		

*Durée de sédimentation sur 20 cm.
**Verre de composition: CaO, 15.63 %; MgO, 2,55 %; SiO_2, 65,98 %; Al_2O_3, 15,84 %.

Tableau 18 – Composition des mélanges préparés pour les courbes de référence (en grammes)

Quartz-α	Verre	CaF_2	Mullite	Verre	CaF_2	Magnétite	Verre	CaF_2	Hématite	Verre	CaF_2
2,000	-	1,000	3,000	-	,100	6,000	-	1,000	6,000	-	1,000
1,800	,200	1,000	2,700	,300	,100	5,500	,500	1,000	5,500	,500	1,000
1,600	,400	1,000	2,400	,600	,100	5,000	1,000	1,000	5,000	1,000	1,000
1,400	,600	1,000	2,100	,900	,100	4,500	1,500	1,000	4,500	1,500	1,000
1,200	,800	1,000	1,800	1,200	,100	4,000	2,000	1,000	4,500	1,500	1,000
1,000	1,000	1,000	1,500	1,500	,100	3,500	2,500	1,000	3,500	2,500	1,000
,800	1,200	1,000	1,200	1,800	,100	3,000	3,000	1,000	3,000	3,000	1,000
,600	1,400	1,000	,900	2,100	,100	2,500	3,500	1,000	2,500	3,500	1,000
,400	1,600	1,000	,600	2,400	,100	2,000	4,000	1,000	2,000	4,000	1,000
,200	1,800	1,000	,300	2,700	,100	1,500	4,500	1,000	1,500	4,500	1,000
,160	1,840	1,000	,250	2,750	,100	1,250	4,750	1,000	1,250	4,750	1,000
,120	1,880	1,000	,200	2,800	,100	1,500	5,000	1,000	1,000	5,000	1,000
,080	1,920	1,000	,150	2,850	,100	,500	5,500	1,000	,500	5,500	1,000
,040	1,960	1,000	,100	2,900	,100	,300	5,700	1,000	,300	5,700	1,000
,020	1,980	1,000	,150	2,950	,100	,100	5,900	1,000	,100	5,900	1,000

Tableau 19 – Pics analysés pour les courbes de référence

Phases	2θ	Intervalle de 2θ balayé
CaF_2	28,3	27,47 - 29,13
CaF_2	47,0	46,17 - 48,83
Quartz-α	20,8	20,0 - 21,66
Quartz-α	26,6	25,8 - 27,46
Quartz-α	50,1	49,3 - 50,96
Mullite	16,4	15,57 - 17,23
Mullite	39,2	38,37 - 40,03
Mullite	60,6	59,77 - 61,43
Magnétite	30,1	29,27 - 30,93
Magnétite	43,0	42,17 - 43,83
Magnétite	62,5	61,69 - 63,35
Hématite	24,1	23,27 - 24,93
Hématite	49,4	48,57 - 50,23
Hématite	63,9	63,12 - 64,78

Tableau 20 – Teneur cristalline et teneur en verre de huit cendres volantes canadiennes (% en poids)

Cendre volante	Quartz-α	Mullite	Magnétite	Hématite	PA	Verre
Wabamun	10,9	12,2	-	-	0,8	76,1
Sundance	4,7	9,8	-	2,2	0,4	82,9
Forestburg	3,1	7,1	-	-	0,8	89,0
Nanticoke	9,1	17,3	4,8	1,6	7,5	59,7
Lakeview	5,5	25,2	3,6	2,5	9,7	53,5
Lingan	4,6	10,4	1,6	2,6	3,5	77,3
Dalhousie	12,4	2,9	3,3	3,2	1,5	77,7
Estevan	4,7	-	-	-	0,9	94,5

Tableau 21 – Composition des mélanges préparés pour les courbes de référence de la mélilite et de la merwinite (en grammes)

Mullite	Verre	CaF_2	$\frac{\text{Mélilite}}{CaF_2}$	Merwinite	Verre	CaF_2	$\frac{\text{Merwinite}}{CaF_2}$
3,000	0,000	0,200	15,0	4,000	0,000	0,200	20,0
2,750	0,250	0,200	13,75	3,500	0,500	0,200	17,5
2,500	0,500	0,200	12,5	3,000	1,000	0,200	15,0
2,250	0,750	0,200	11,25	2,500	1,500	0,200	12,5
2,000	1,000	0,200	10,0	2,000	2,000	0,200	10,0
1,750	1,250	0,200	8,75	1,500	2,500	0,200	7,5
				1,000	3,000	0,200	5,0
1,500	1,500	0,200	7,50	0,750	3,250	0,200	3,75
1,250	1,750	0,200	6,25	0,600	3,400	0,200	3,00
1,000	2,000	0,200	5,00	0,500	3,500	0,200	2,50
0,750	2,250	0,200	3,75	0,400	3,600	0,200	2,00
0,500	2,500	0,200	2,50	0,300	3,700	0,200	1,50
0,250	2,750	0,200	2,25	0,200	3,800	0,200	1,00
				0,050	3,950	0,200	0,250

Tableau 22 – Pics analysés pour les courbes de référence de la mélilite et de merwinite

Phases	2θ	Intervalle de 2θ balayé
Mélilite		
CaF_2	46,97	46,14 - 47,80
Mélilite	31,20	30,60 - 32,26
Merwinite		
CaF_2	28,40	27,00 - 28,66
	55,70	55,00 - 56,66
Merwinite	31,30	30,20 - 31,86
	33,60	32,80 - 34,46

Tableau 23 – Teneur cristalline et teneur en verre des deux laitiers ferreux

Échantillon	2θ	$I_{M,2\theta}$	2θ'	$I_{F,2\theta'}$	$\frac{I_{M,2\theta}}{I_{F,2\theta'}}$	Moyenne $\frac{I_{M,2\theta}}{I_{F,2\theta'}}$	% M	% $\tilde{M}$	% Verre
Standard	31,20	1 592	46,97	4 987	0,3192	0,3329	11,7	11,7	88,3
(Mélilite)	31,20	1 794	46,97	5 378	0,3336				
	31,20	1 821	46,97	5 266	0,3458				
Atlantic	31,30	581	28,40	996	0,583	0,448	(4,49)		
(Merwinite)	31,30	503	28,40	1 464	0,344				
	31,30	560	28,40	1 343	0,417				
	31,30	581	55,70	443	1,312	1,069	(3,65)		
	31,30	503	55,70	476	1,057				
	31,30	560	55,70	668	0,838				
	33,60	2 298	27,40	996	2,307	1,849	12,92	11,9	88,1
	33,60	2 521	28,40	1 464	1,722				
	33,60	2 037	28,40	1 343	1,517				
	33,60	2 298	55,70	443	5,187	4,511	10,80		
	33,60	2 521	55,70	476	5,296				
	33,60	2 037	55,70	668	3,049				

Tableau 24 – Teneurs en verre déterminées par la méthode d'intensité différentielle

	Cordiérite		Wabamun
	A	B	
% de verre (connu)	20	70	-
Indice intégral (C_1)	0,681	0,542	0,180
Crystallinité (C_1) %	68,1	54,2	18,0
% de verre (C_1)	31,9	45,8	82,0
Indice de corrélation (C_c)	0,795	0,278	-0,0104 (0,164)
Coefficient de corrélation (r)	0,722	0,772	-0,0508 (0,529)
Crystallinité (C_c) %	79,5	27,8	-1,0 (16,4)
% de verre (C_c)	20,5	72,2	101,0 (83,6)

Tableau 25 – Poids spécifiques de trois cendres volantes et de leurs analogues, déterminés par pycnométrie

Cendre volante	Poids spécifiques de la cendre volantes	Poids spécifique de son analogue vitreux	Poids spécifique de son analogue cristallin
Wabamun	2,47	2,67	2,68
Sundance	2,44	2,65	2,73
Forestburg	2,43	2,77	2,80

Tableau 26 – Valeur de $2\theta_{Imax}$ dans l'analyse DRX de neuf cendres volantes, deux laitiers et de leurs analogues vitreux

Source	$2\theta_{Imax}$	$2\theta_{Imax}$ (verre)	CaO (% en poids)I	$\Sigma CaO + MgO + Na_2O + K_2O$ (mol/100g)
Wabamun	23,2	24,5	11,1	0,259
Sundance	23,4	25,3	12,5	0,295
Forestburg	25,4	25,7	10,5	0,316
Nanticoke	23,0	24,0	5,95	0,158
Lakeview	24,0	24,2	3,82	0,126
Lingan	24,4	25,5	1,29	0,106
Dalhousie	23,0	-	4,45	0,127
Estevan	29,0	26,4	13,0	0,455
Thunder Bay	25,4	26,4	12,4	0,419
Laitier Standard	30,6	29,5	35,1	0,937
Laitier Atlantic	30,8	28,4	40,1	0,959

Tableau 27 - Valeurs de la teneur en verre (%) déterminées par diverses méthodes

Matériau étudié	Méthode McMaster	Méthode DQRX	Méthode DRXNC	Moyenne de DQRX/ DRXNC	Méthode DRXID	Analyse d'image
Wabamun	NA	76,1	62,1	69,1	82,0 (C_i) 101,0 (C_c) 83,6 (C_c*)	93,4
Sundance	NA	82,9	77,4	80,2		
Forestburg	NA	89,0	82,4	85,7		
Nanticoke	NA	59,7	83,8	71,8		
Lakeview	NA	53,5	99,3	76,4		
Lingan	NA	77,3	84,4	80,8		
Dalhousie	NA	76,7	-	76,7		
Estevan	NA	94,5	70,0	82,2		
Thunder Bay	NA	-	86,9	86,9		
Laitier Standard	47,1-84,3	88,3	72,4	80,4		
Laitier Atlantic	59,7-68,9	88,1	42,8	65,5		

*Déterminé en éliminant les pics DRX non correspondants pour calculer C_c.

FIGURES

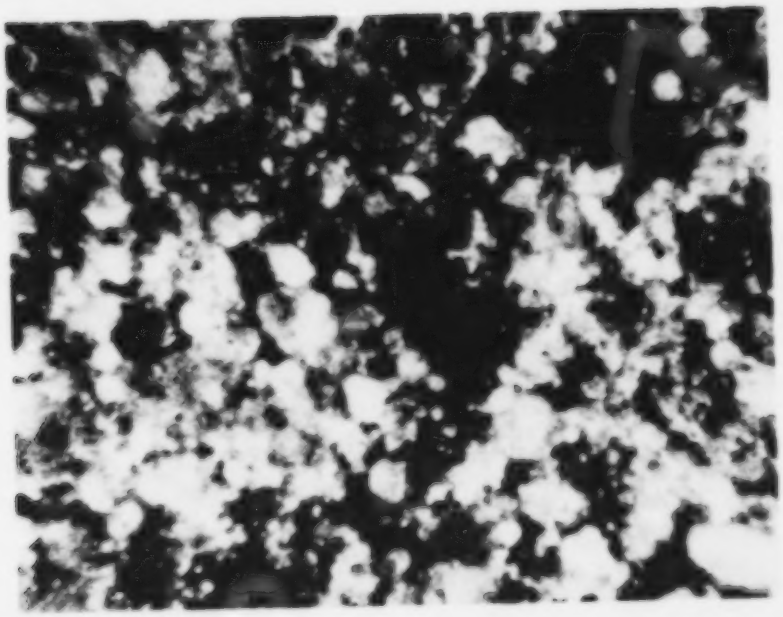
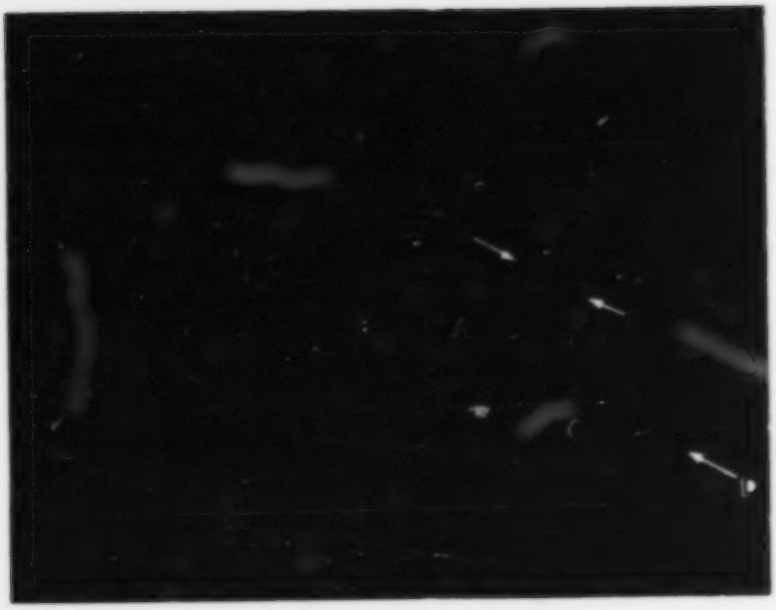


Fig. 1 - Micrographe optique de la cendre volante de Wabamun dans l'Elvacite (grossissement 137x)

A	
SiO_2	63.31
Al_2O_3	20.62
CaO	13.73
FeO	1.74

B	
SiO_2	65.68
Al_2O_3	20.92
CaO	1.80
TiO_2	11.60

C	
SiO_2	87.13
Al_2O_3	8.47
FeO	4.40



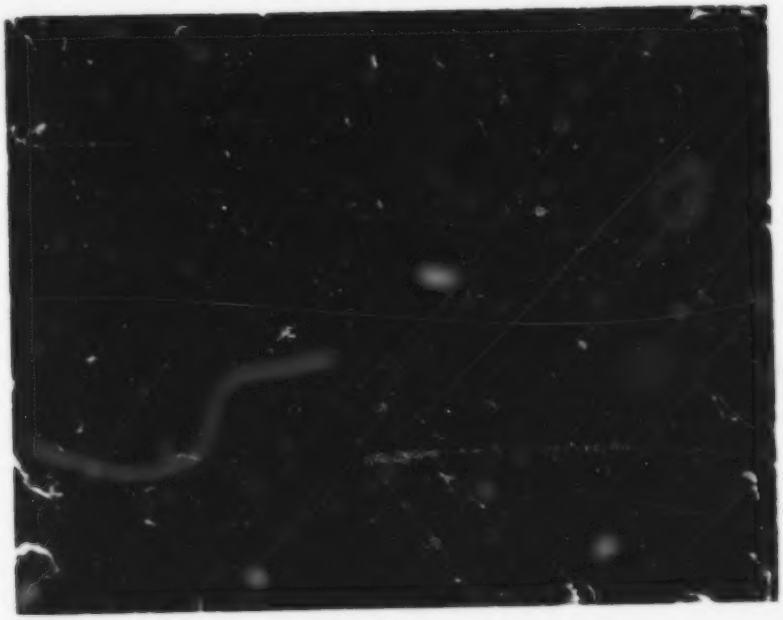
D	
SiO_2	29.77
Al_2O_3	12.62
CaO	44.53
SO_3	5.38
FeO	3.76

E	
SiO_2	27.04
Al_2O_3	9.93
CaO	53.16
SO_3	5.11
FeO	2.97

H	
SiO_2	15.58
Al_2O_3	5.66
CaO	1.89
FeO	76.88

Fig. 2a) - Micrographe MEB (microscope électronique à balayage) de la cendre volante de Wabamun dans l'Elvacite (grossissement 20 μ)

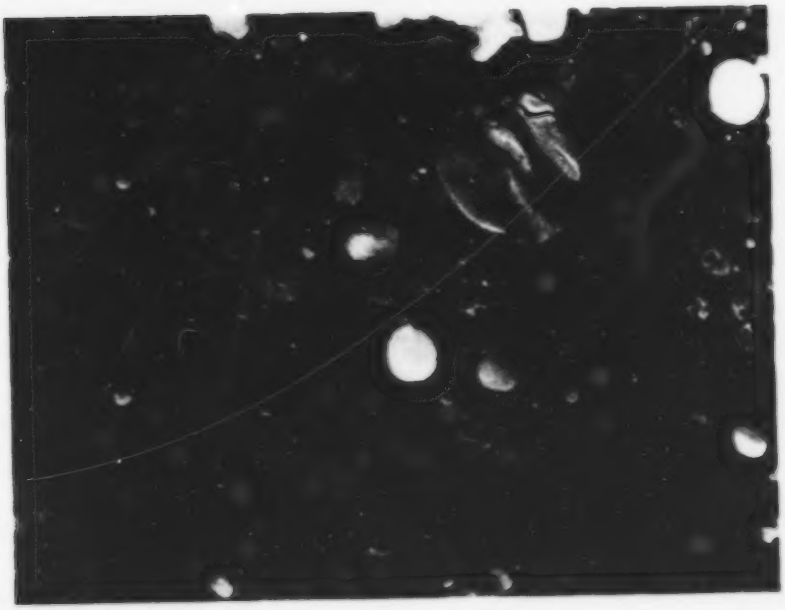
Fig. 2b) - Détail grossi de la figure 2(a) (grossissement 10 μ)



A	
SiO_2	29.95
Al_2O_3	4.80
FeO	24.78
CaO	41.55

B	
SiO_2	70.07
Al_2O_3	7.17
FeO	2.75
CaO	16.57

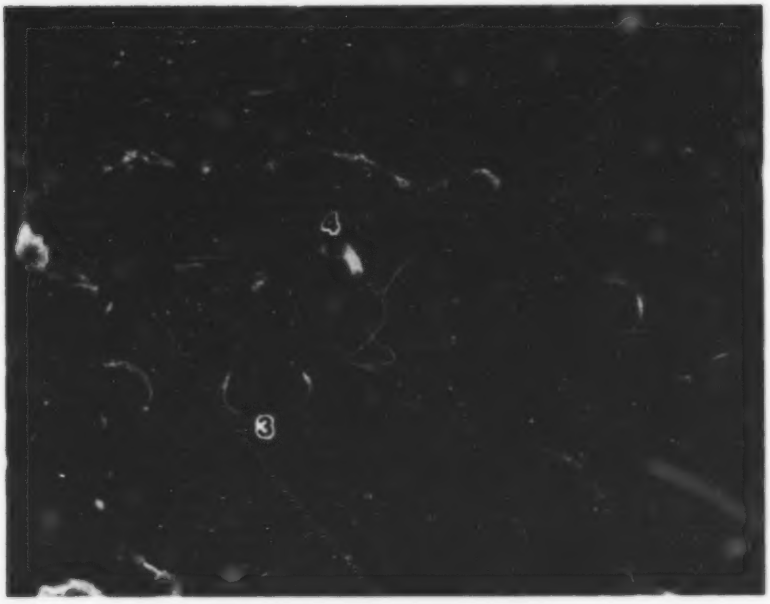
a) Mode d'émission secondaire



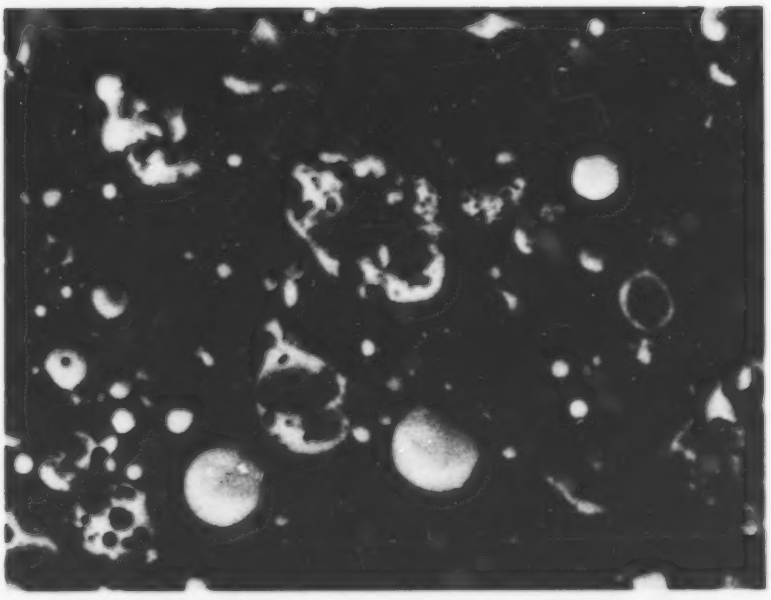
b) Mode de rétrodiffusion

Fig. 3 - Coupe transversale de la cendre volante de Wabamun après décapage ionique

	3
SiO_2	51.27
Al_2O_3	31.29
TiO_2	4.86
FeO	2.27
CaO	9.17

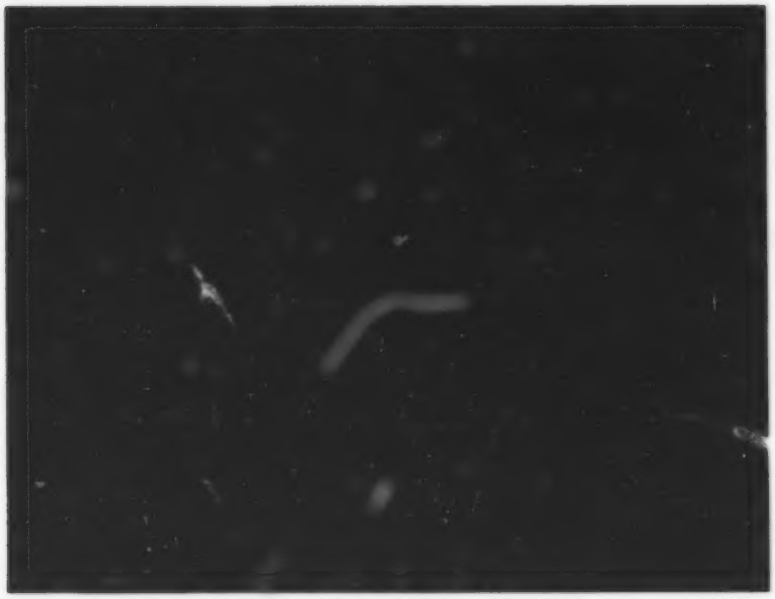


a) Mode d'émission secondaire



b) Mode de rétrodiffusion

Fig. 4 - Une autre vue de la section transversale de la cendre de Wabamun après décapage ionique

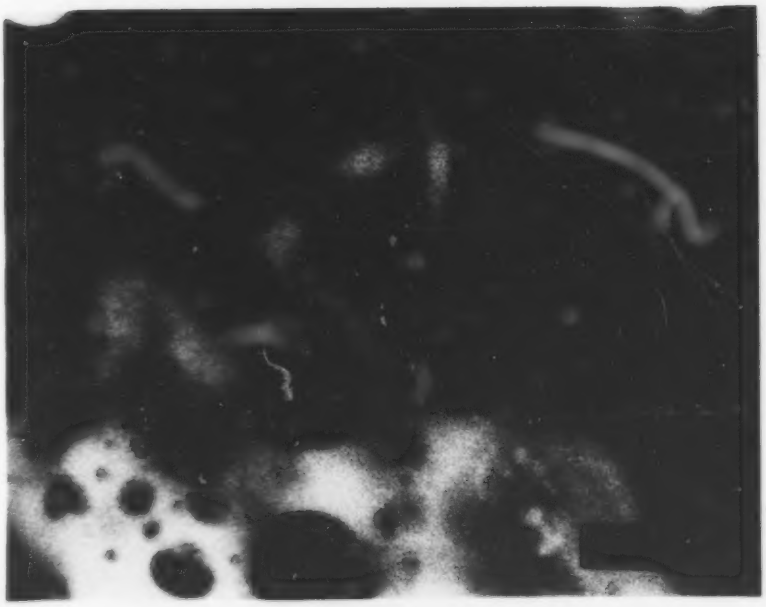


a) Mode d'émission secondaire

b) Mode de rétrodiffusion

Fig. 5 - Micrographe MEB (microscopie électronique à balayage) de la zone 3 de la figure 4 avec un grossissement plus grand

a) Mode d'émission secondaire



b) Mode de rétrodiffusion

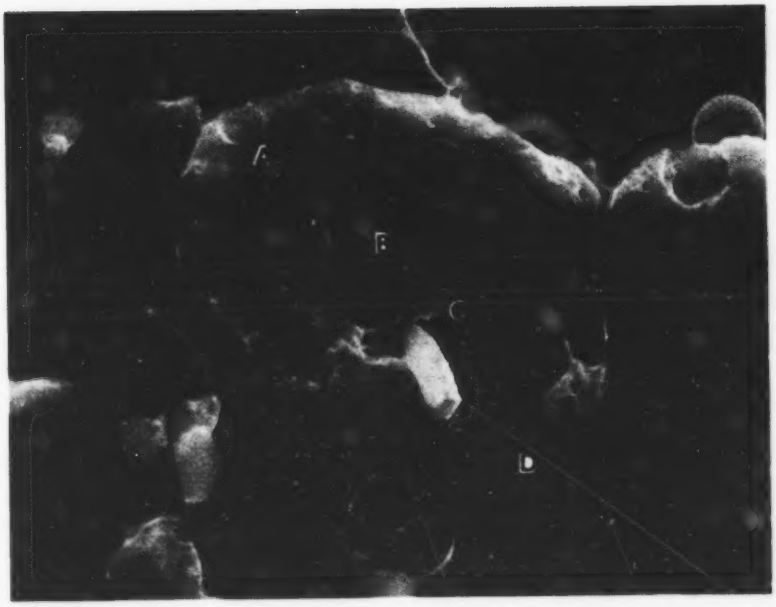
Fig. 6 - Micrographe MEB (microscope électronique à balayage) d'une plérosphère

4A

SiO_2	66.84
Al_2O_3	15.70
TiO_2	1.71
FeO	3.08
CaO	6.12
K_2O	6.24

4B

SiO_2	55.69
Al_2O_3	14.68
TiO_2	4.06
FeO	5.78
SO_3	3.04
CaO	8.53
K_2O	6.24



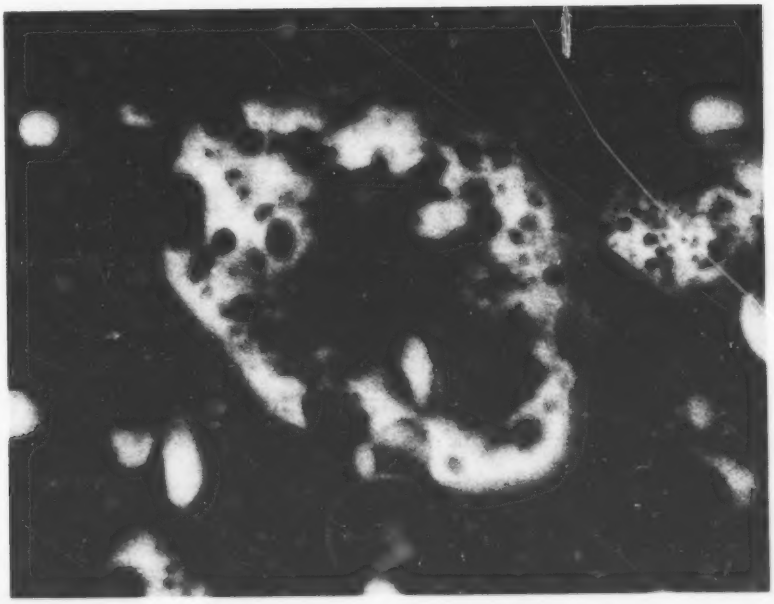
a) Mode d'émission secondaire

4C

SiO_2	63.15
Al_2O_3	20.56
TiO_2	1.60
FeO	3.03
CaO	4.80
K_2O	6.45

4D

SiO_2	49.24
Al_2O_3	16.35
TiO_2	1.91
FeO	5.31
CaO	23.87
K_2O	2.64



b) Mode de rétrodiffusion

Fig. 7 - Micrographe MEB (microscope électronique à balayage) de la zone 4 de la figure 4 avec un grossissement plus grand

A) 100 % VERRE B) 75 % VERRE C) 50 % VERRE

D) 25 % VERRE E) 0 % VERRE

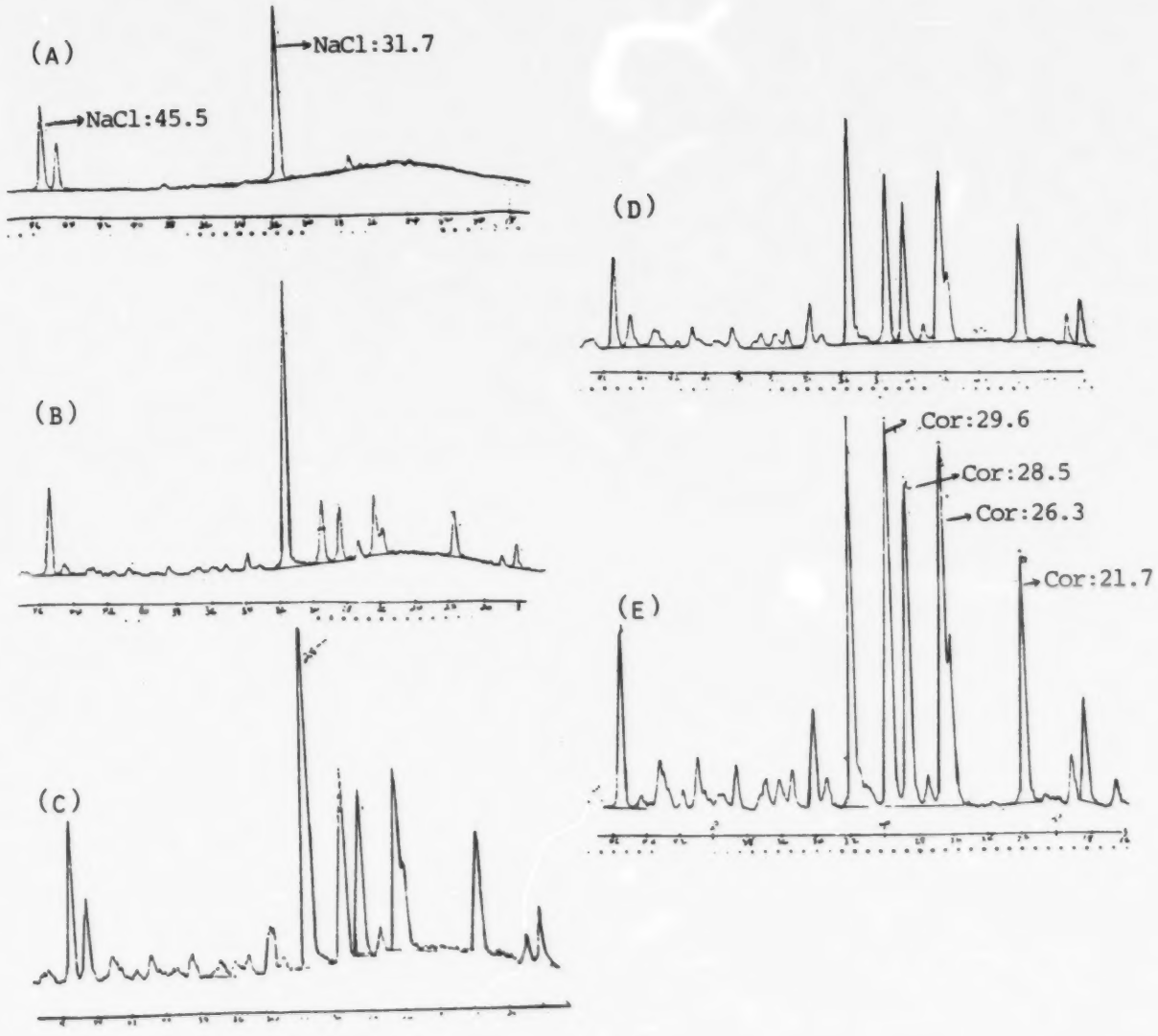


Fig. 8 - Diagrammes DRX des mélanges de cordiérite vitreuse/ cordiérite-α utilisés pour déterminer la teneur en verre (méthode DQRX)

Fig. 9 - Rapports d'intensités des mélanges de cordiérite vitreuse/ cordiérite-α en fonction de la teneur en verre (méthode DQRX)

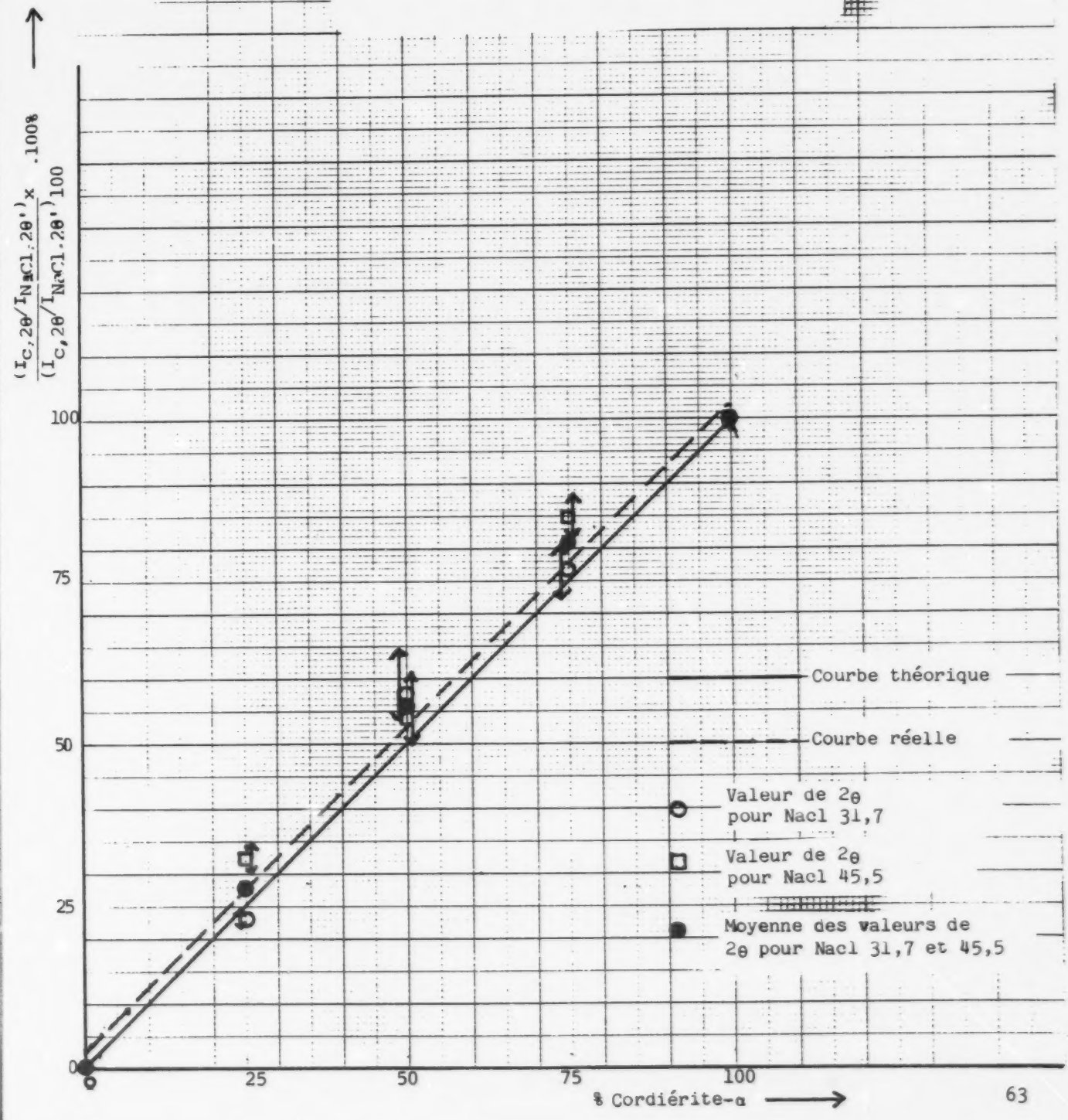
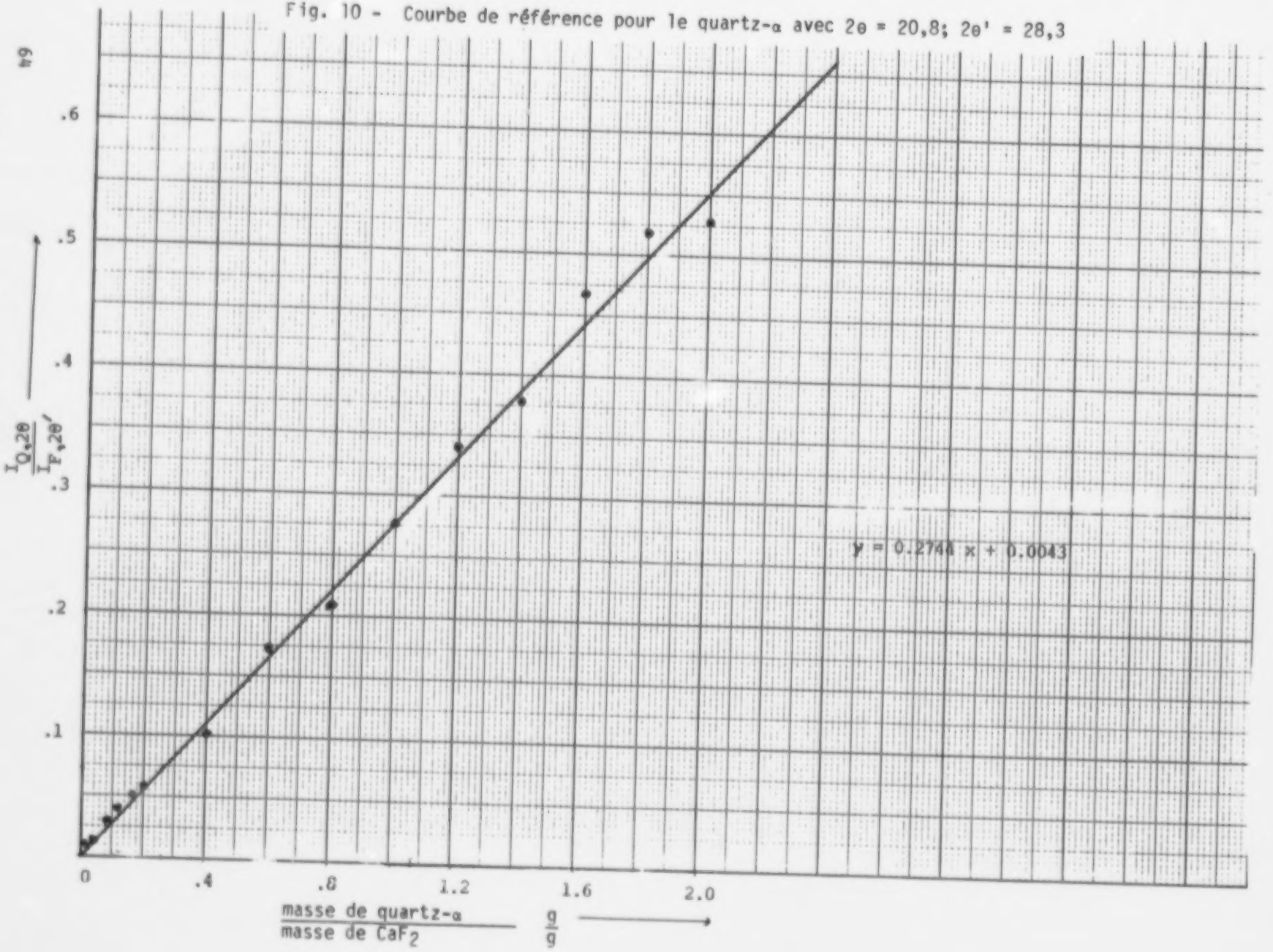


Fig. 10 - Courbe de référence pour le quartz-α avec 2θ = 20,8; 2θ' = 28,3



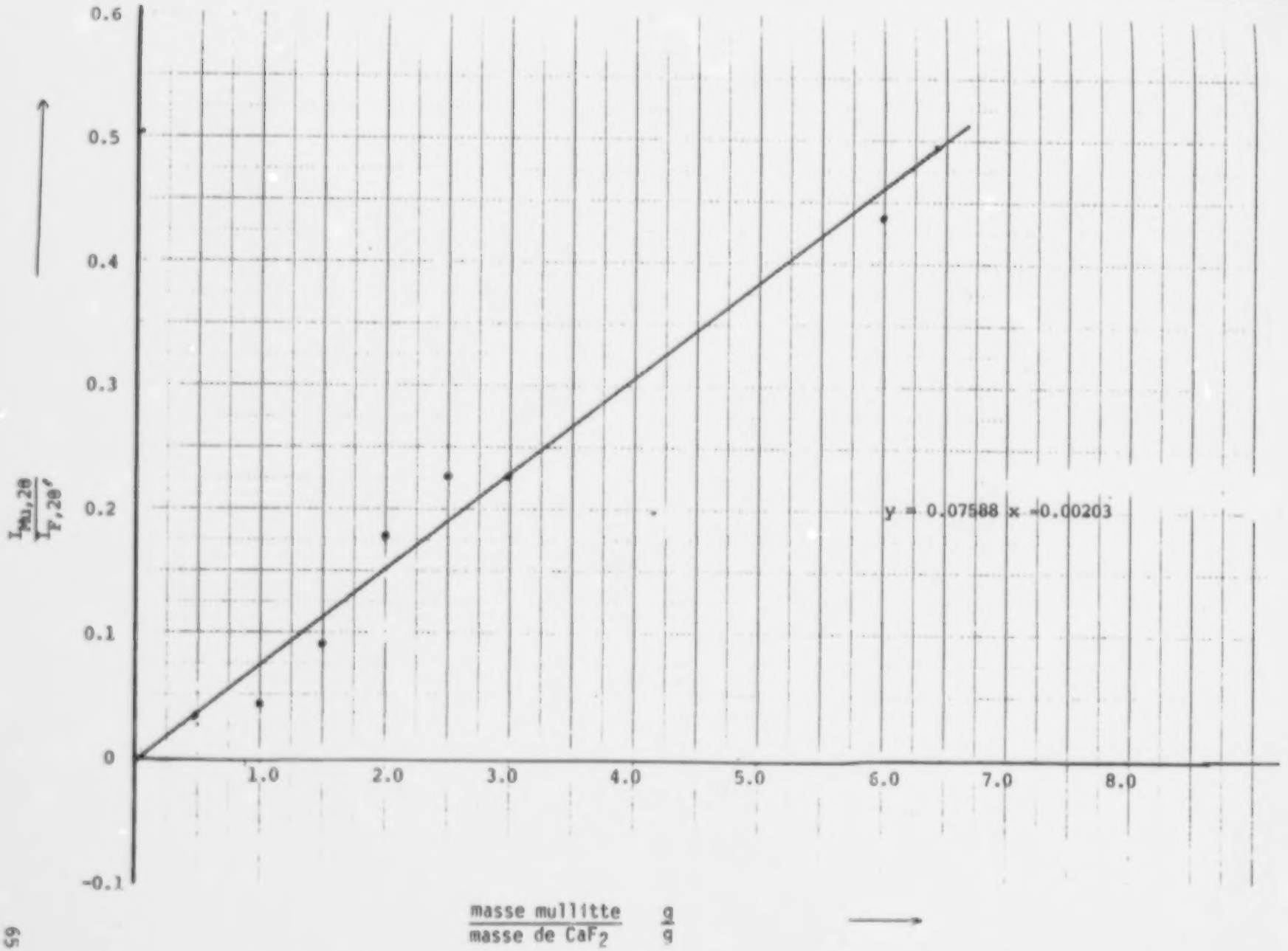
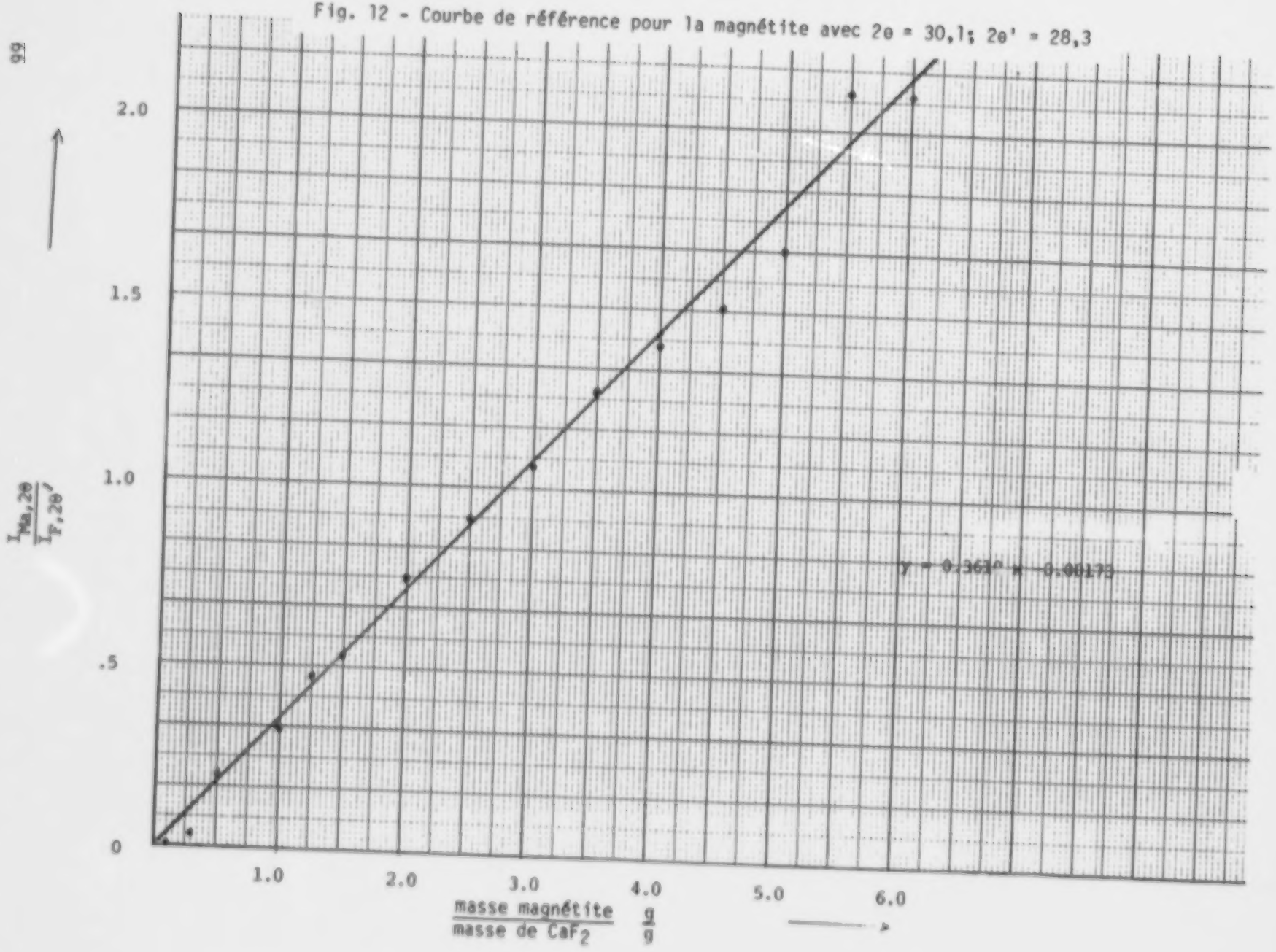


Fig. 11 - Courbe de référence pour la mullite avec $2\theta = 60.6$; $2\theta' = 28,3$

Fig. 12 - Courbe de référence pour la magnétite avec 2θ = 30,1; 2θ' = 28,3



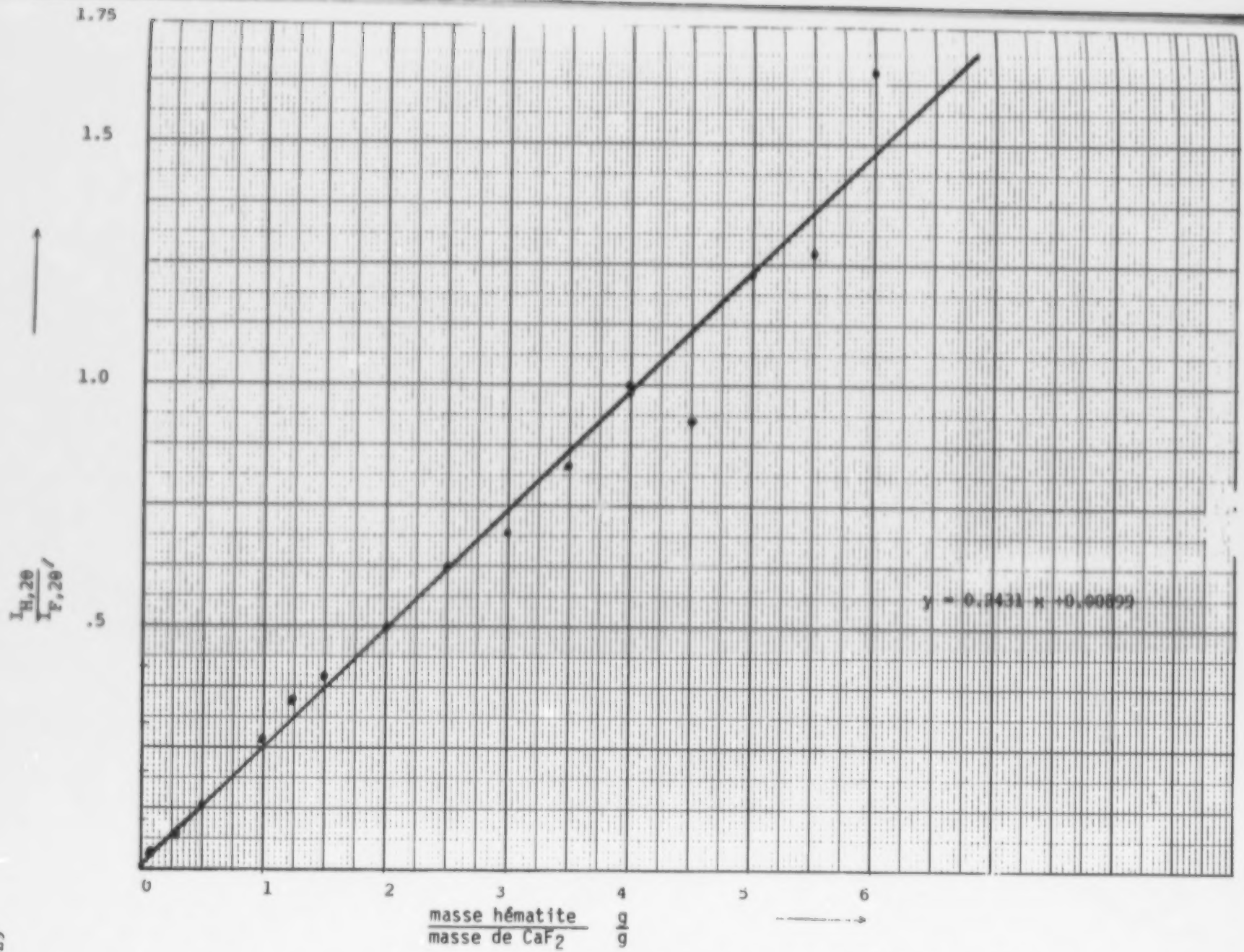


Fig. 13 - Courbe de référence pour l'hématite avec $2\theta = 24,1$; $2\theta' = 28,3$

Fig. 14 - Courbe de référence pour la mélilite 2θ = 31,20; 2θ' = 46,97
y = 0,1484x - 0,01364
r = 0,967

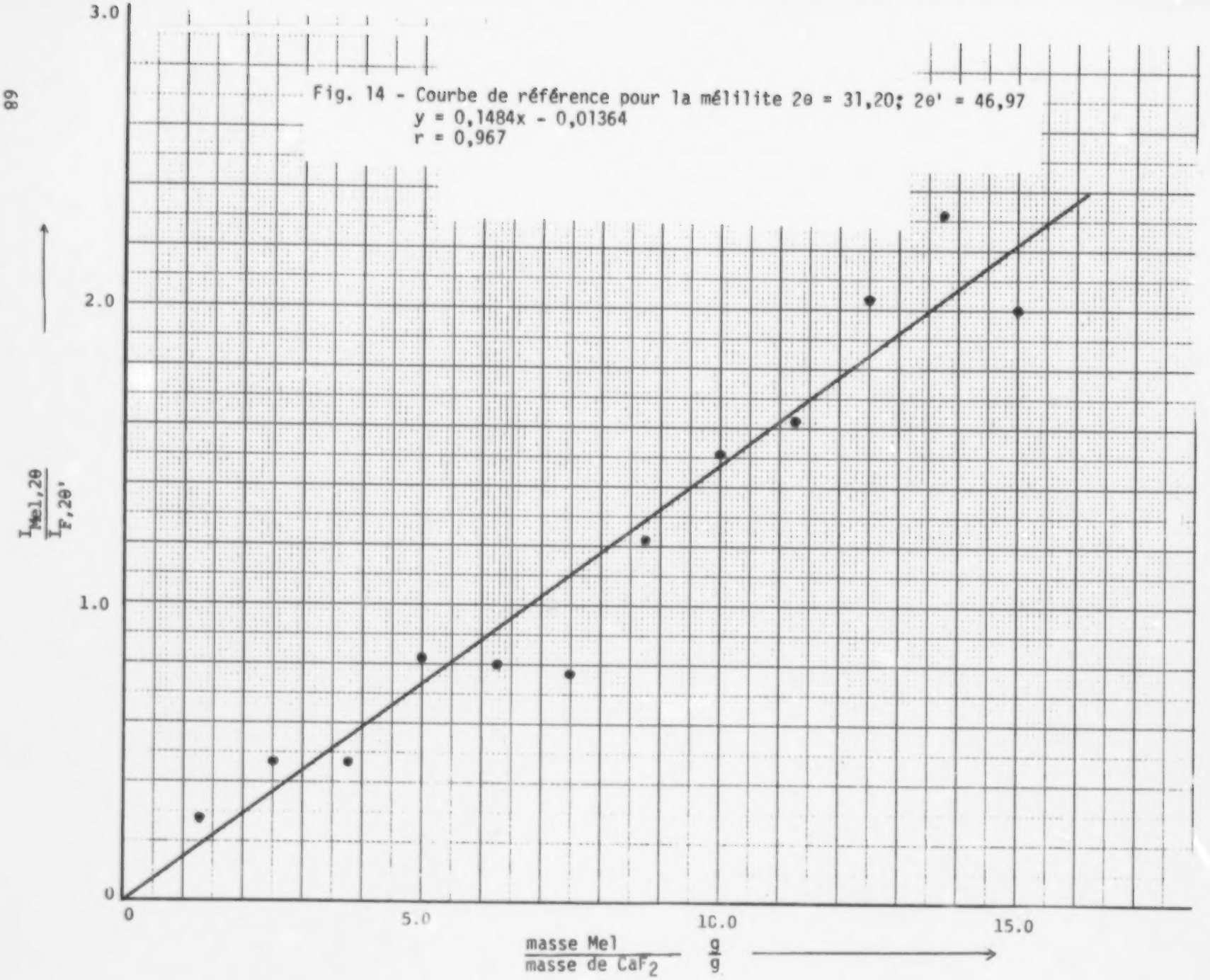
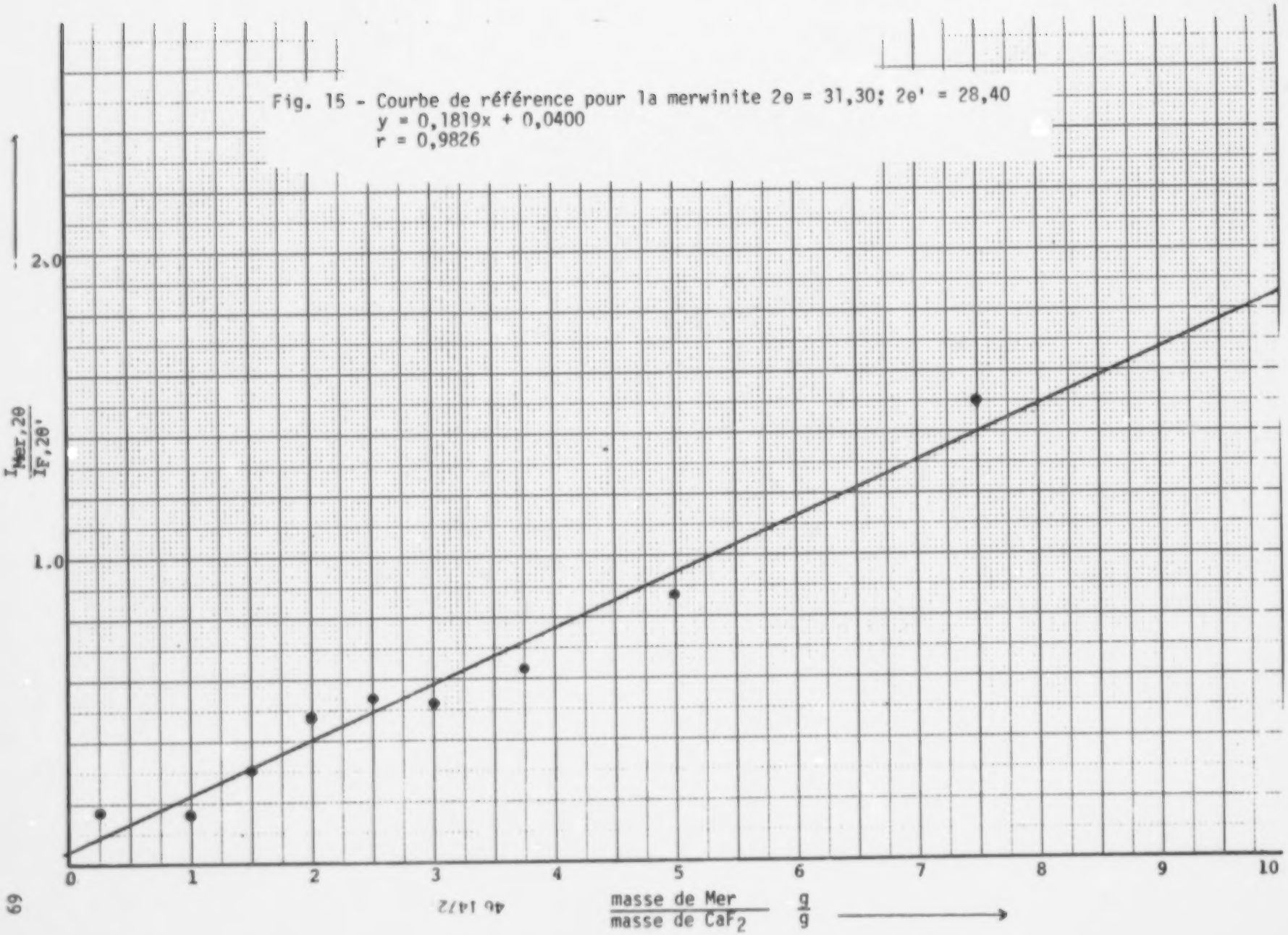


Fig. 15 - Courbe de référence pour la merwinite 2θ = 31,30; 2θ' = 28,40
y = 0,1819x + 0,0400
r = 0,9826



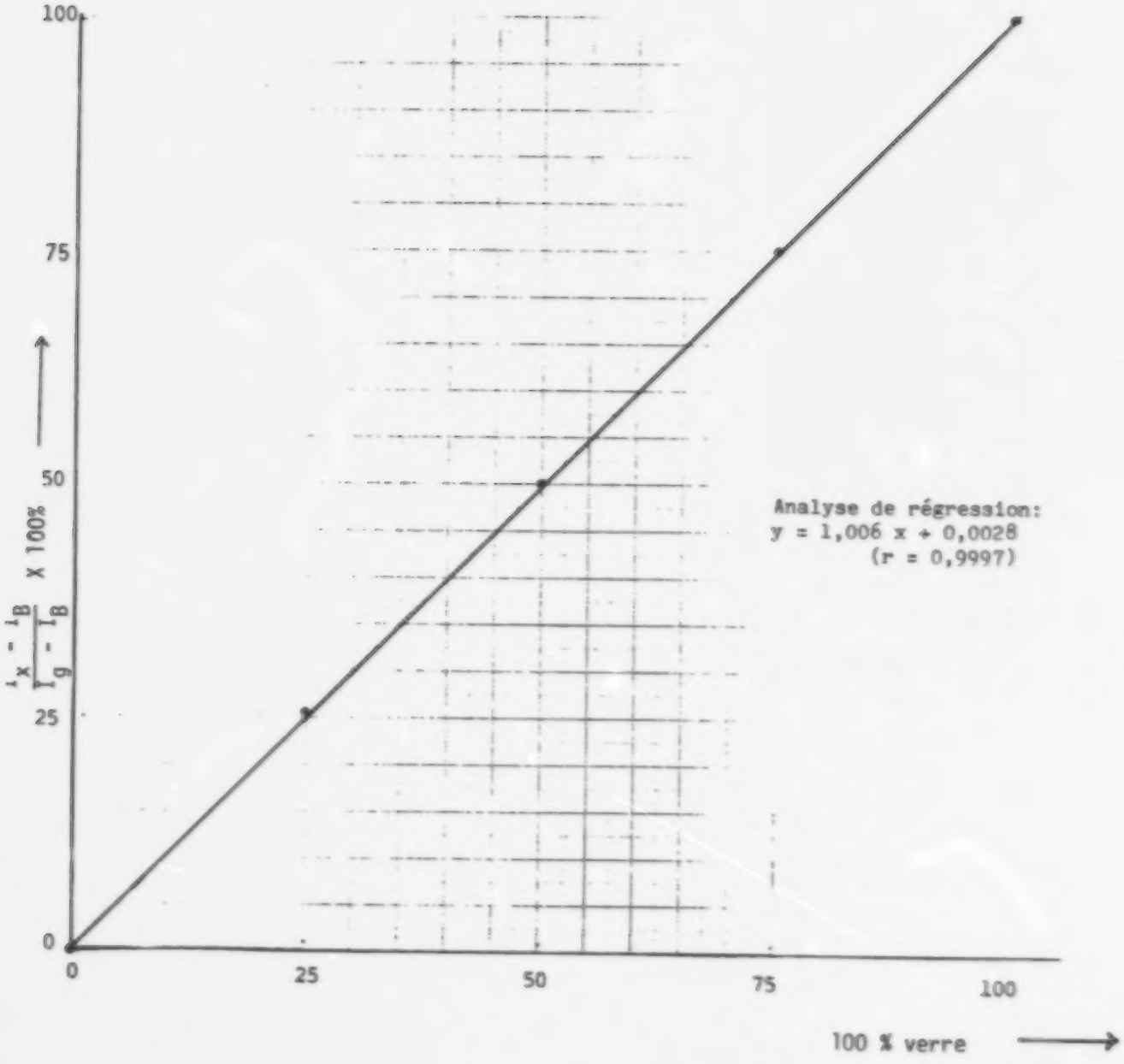
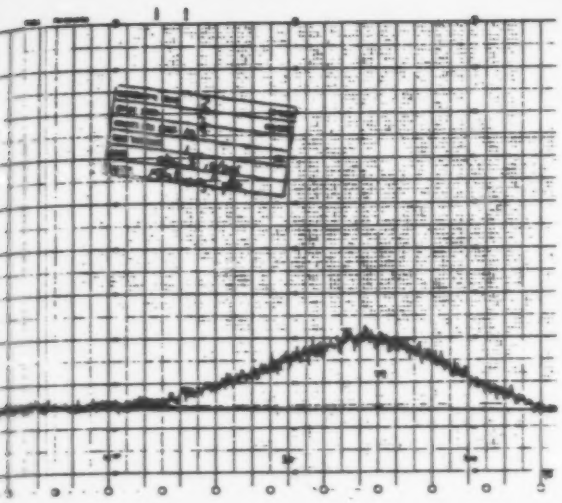
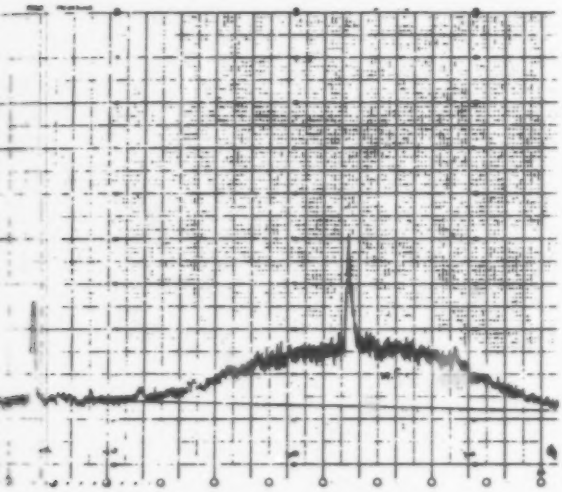


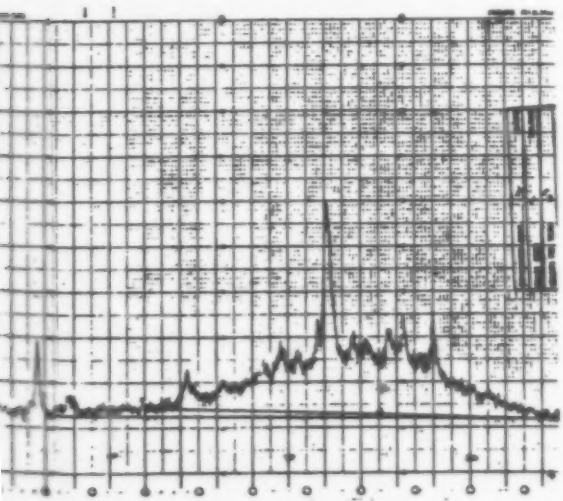
Fig. 16 - Rapport d'intensité du halo vitreux pour 2θ = 24° en fonction de la teneur en verre pour les mélanges de cordiérite vitreuse/cordiérite-α



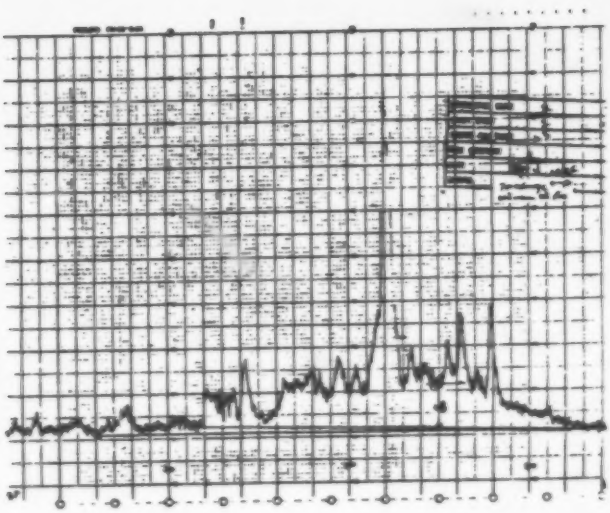
a) 100 % verre



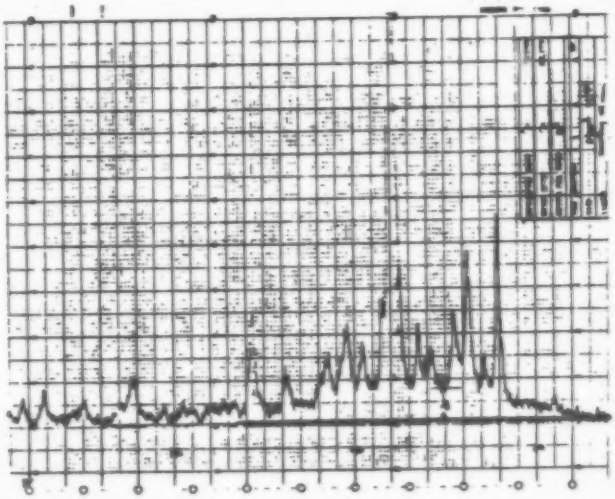
b) Cendres volantes de Forestburg



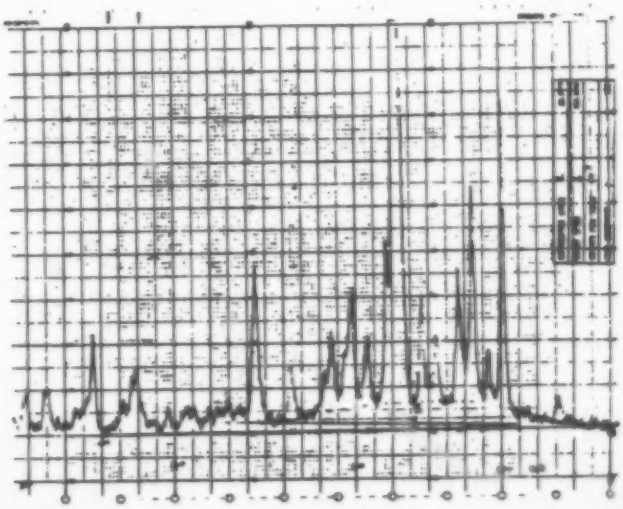
c) 75 % verre



d) 50 % verre



e) 25 % verre



f) 0 % verre

Fig. 17 - Diagrammes de diffraction RX des mélanges de cendres volantes de Forestburg vitrifiées et dévitrifiées

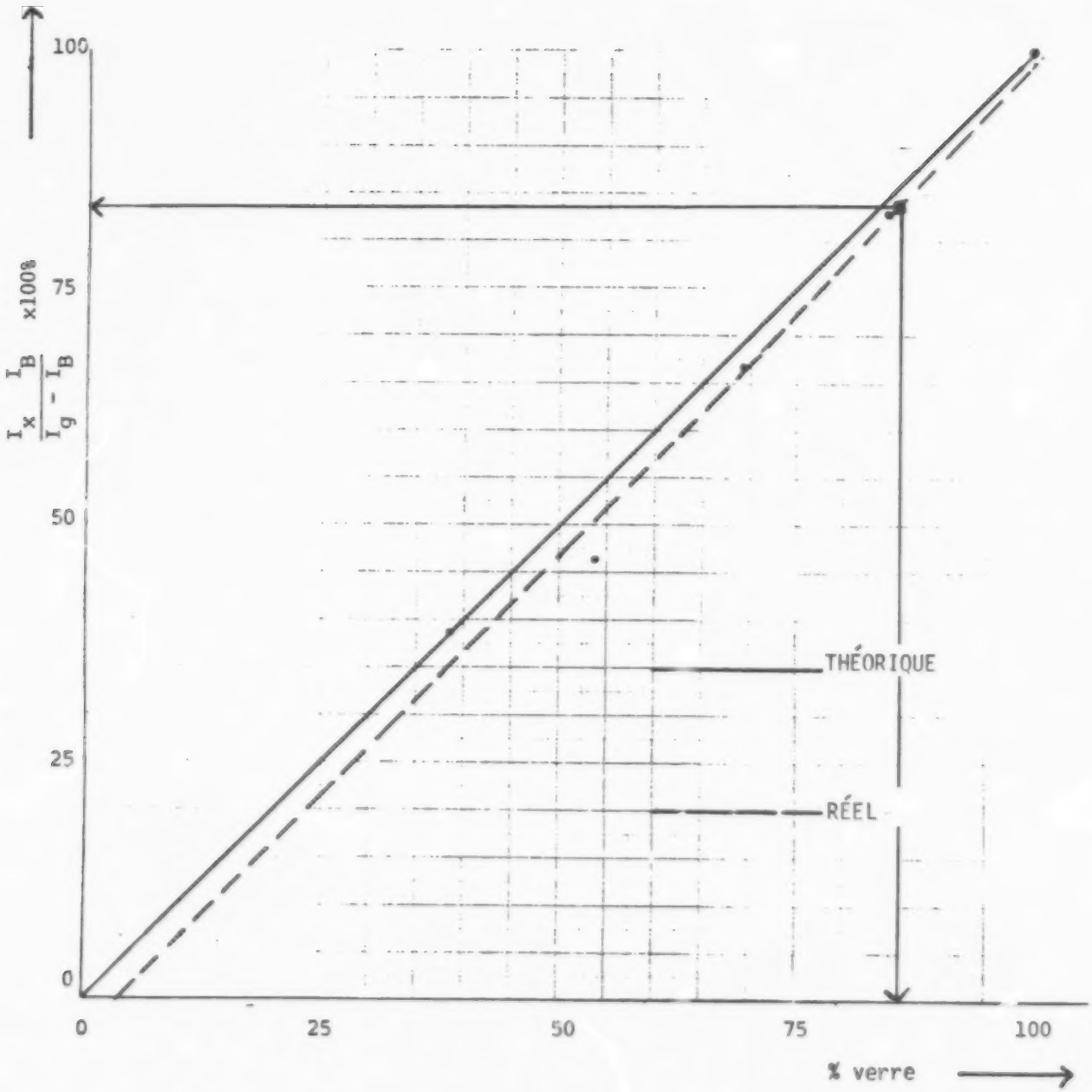


Fig. 18 - Rapport d'intensité du halo vitreux pour 2θ = 25° en fonction de la teneur en verre, pour des mélanges de verre de Forestburg et de verre dévitrifié

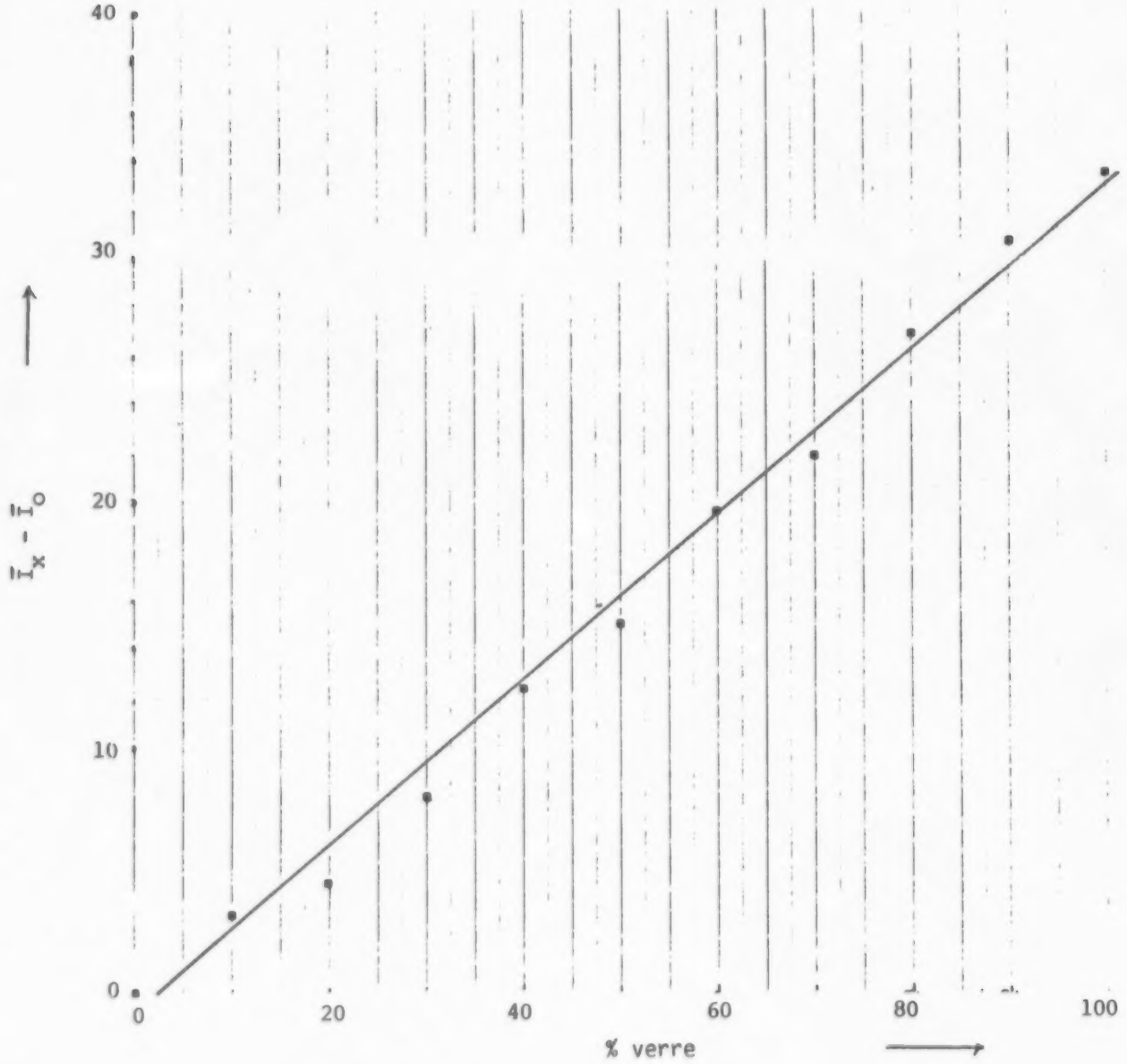
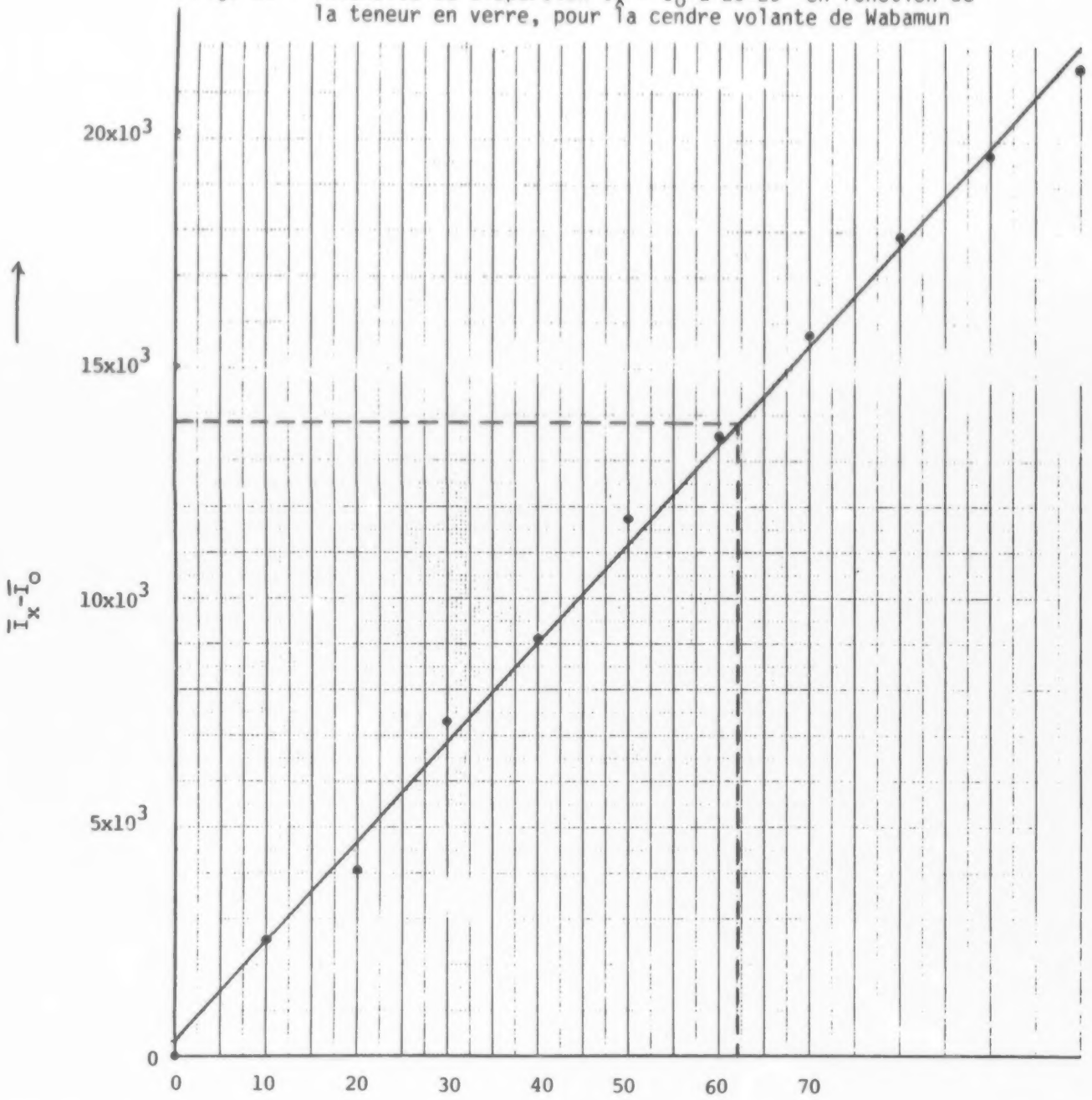


Fig. 19 - Intensité de dispersion $\bar{I}_x - \bar{I}_o$ à 2θ - 24° en fonction de la teneur en verre, pour des mélanges de cordiérite vitreuse/ cordiérite-α

Fig. 20 - Intensité de dispersion $\bar{I}_x - \bar{I}_o$ à 20-25° en fonction de la teneur en verre, pour la cendre volante de Wabamun



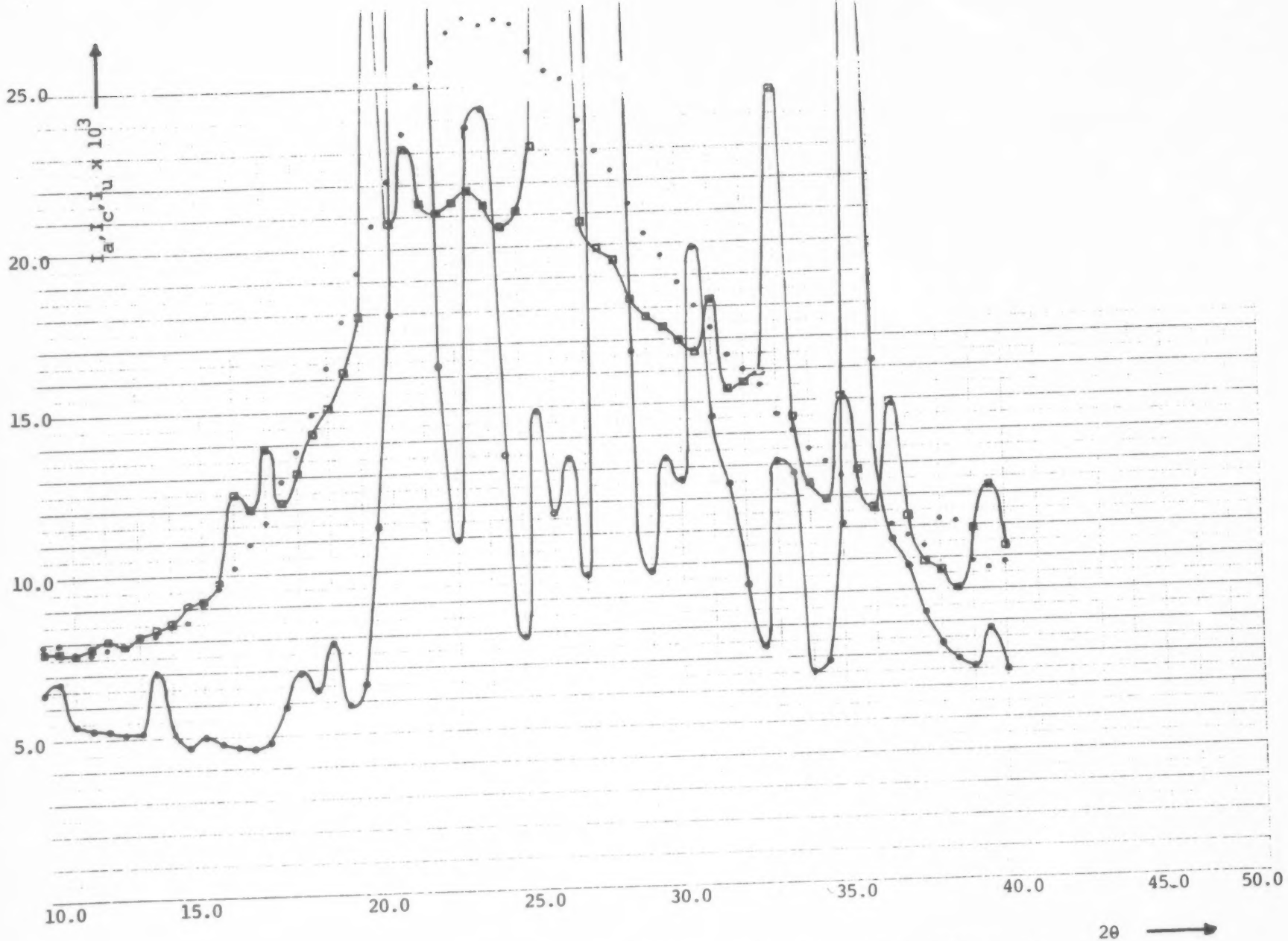


Fig. 21 - Diagrammes DRX reconstitués pour la cendre volante de Wabamun

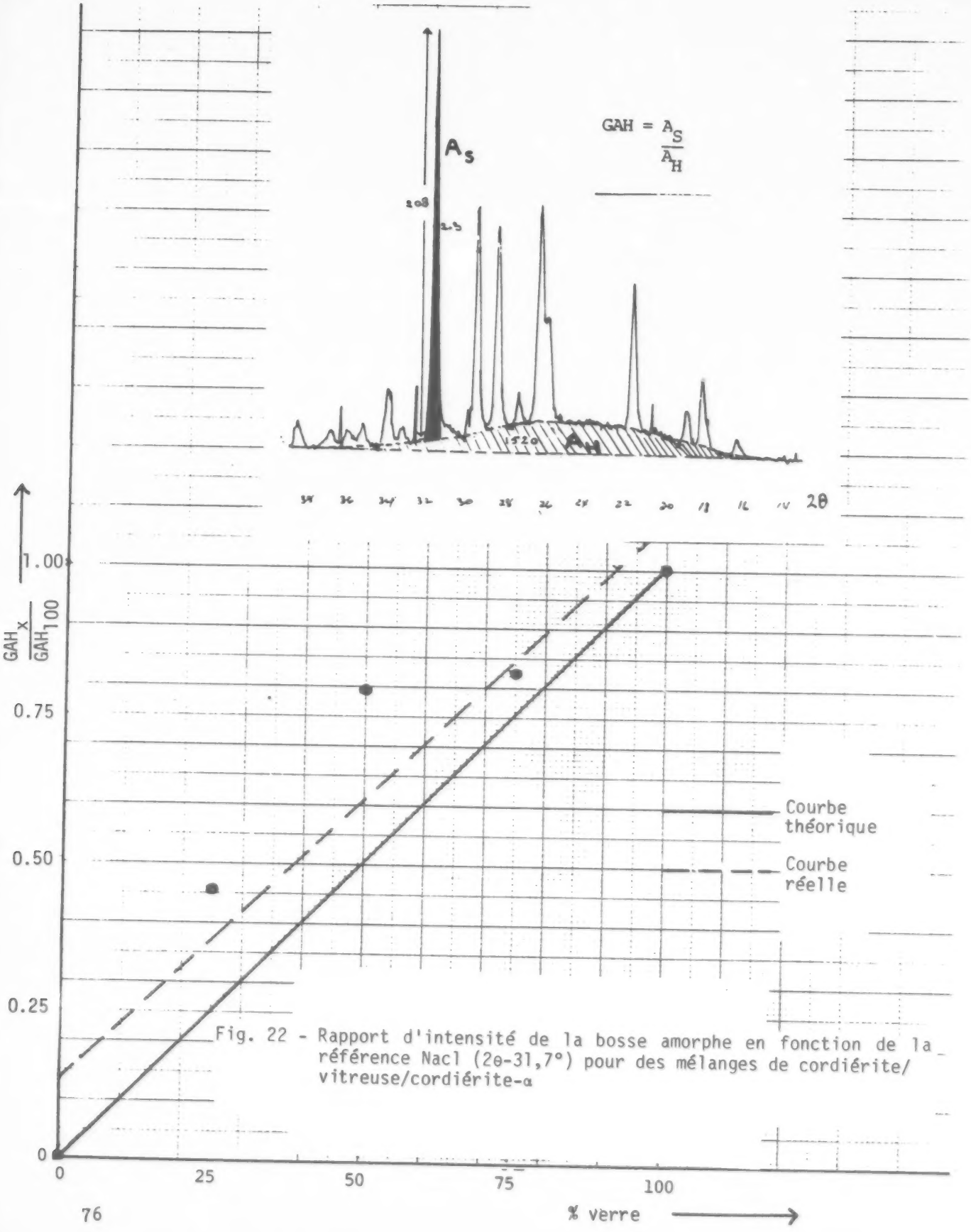


Fig. 22 - Rapport d'intensité de la bosse amorphe en fonction de la référence Nacl (2θ-31,7°) pour des mélanges de cordiérite/ vitreuse/cordiérite-α

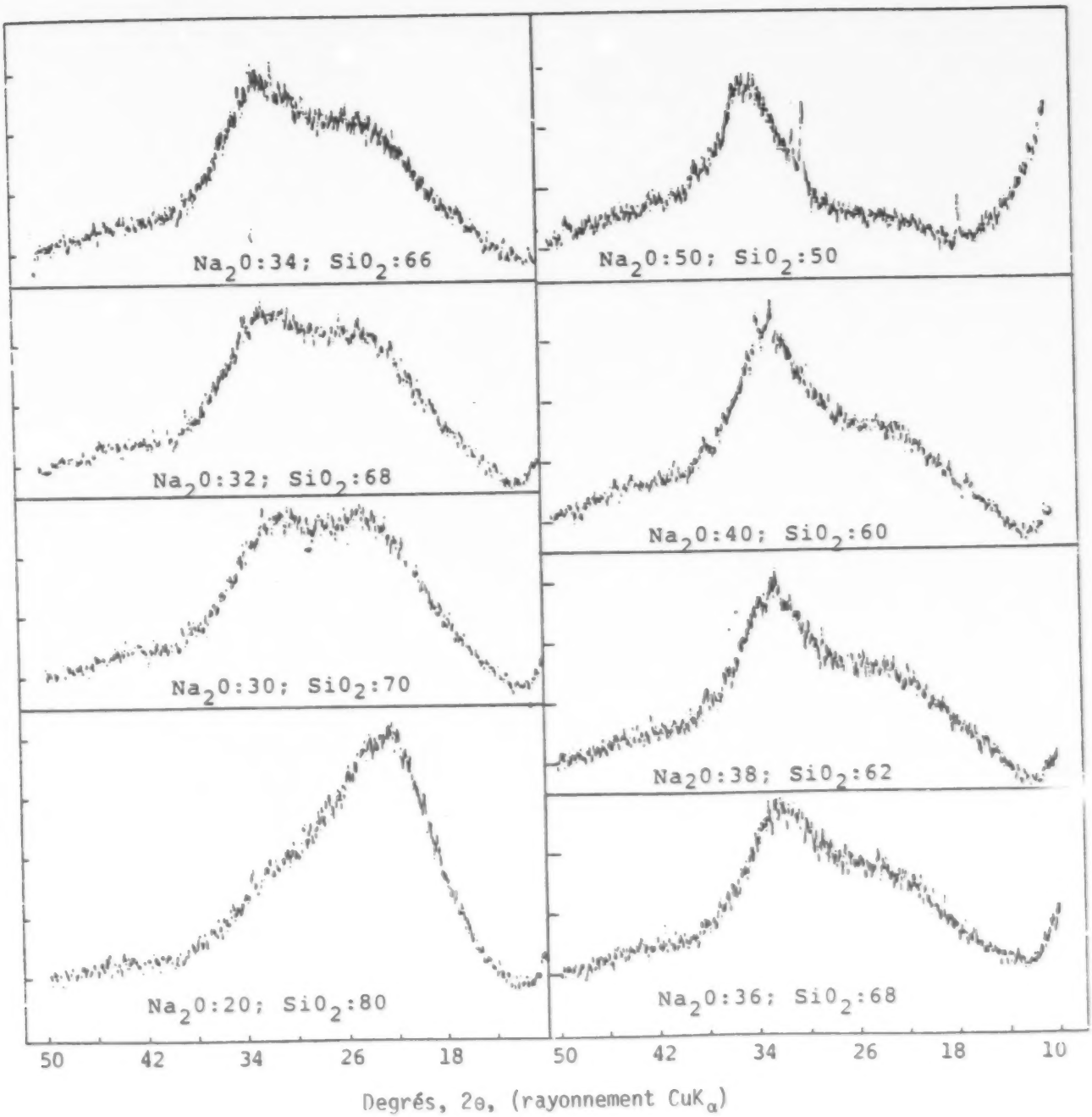


Fig. 23 - Diagrammes de diffraction des rayons X de verres de compositions Na_2O-SiO_2

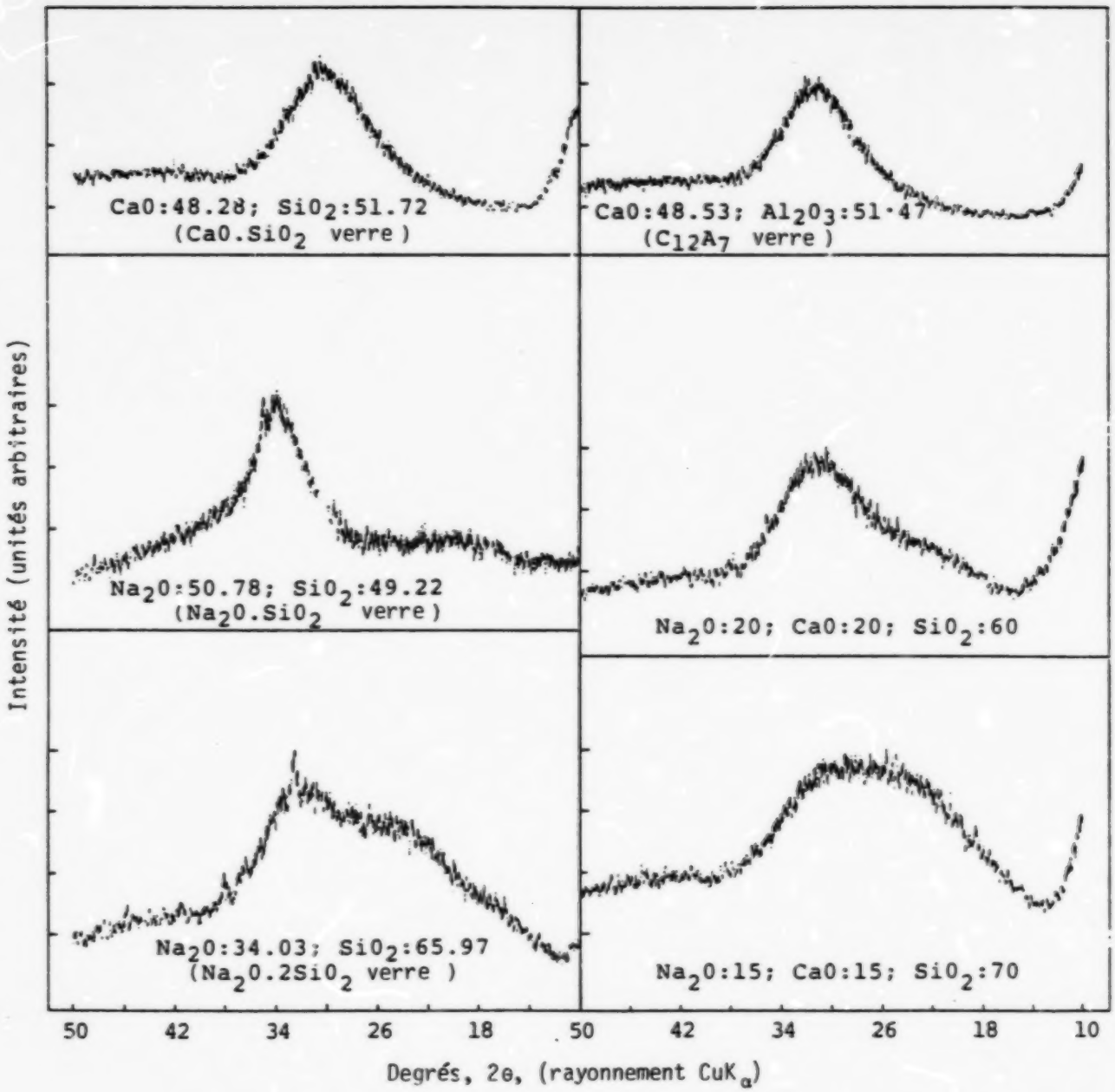


Fig. 24 - Diagrammes de diffraction des rayons X de verres de composition Na_2O-CaO-SiO_2 et autres

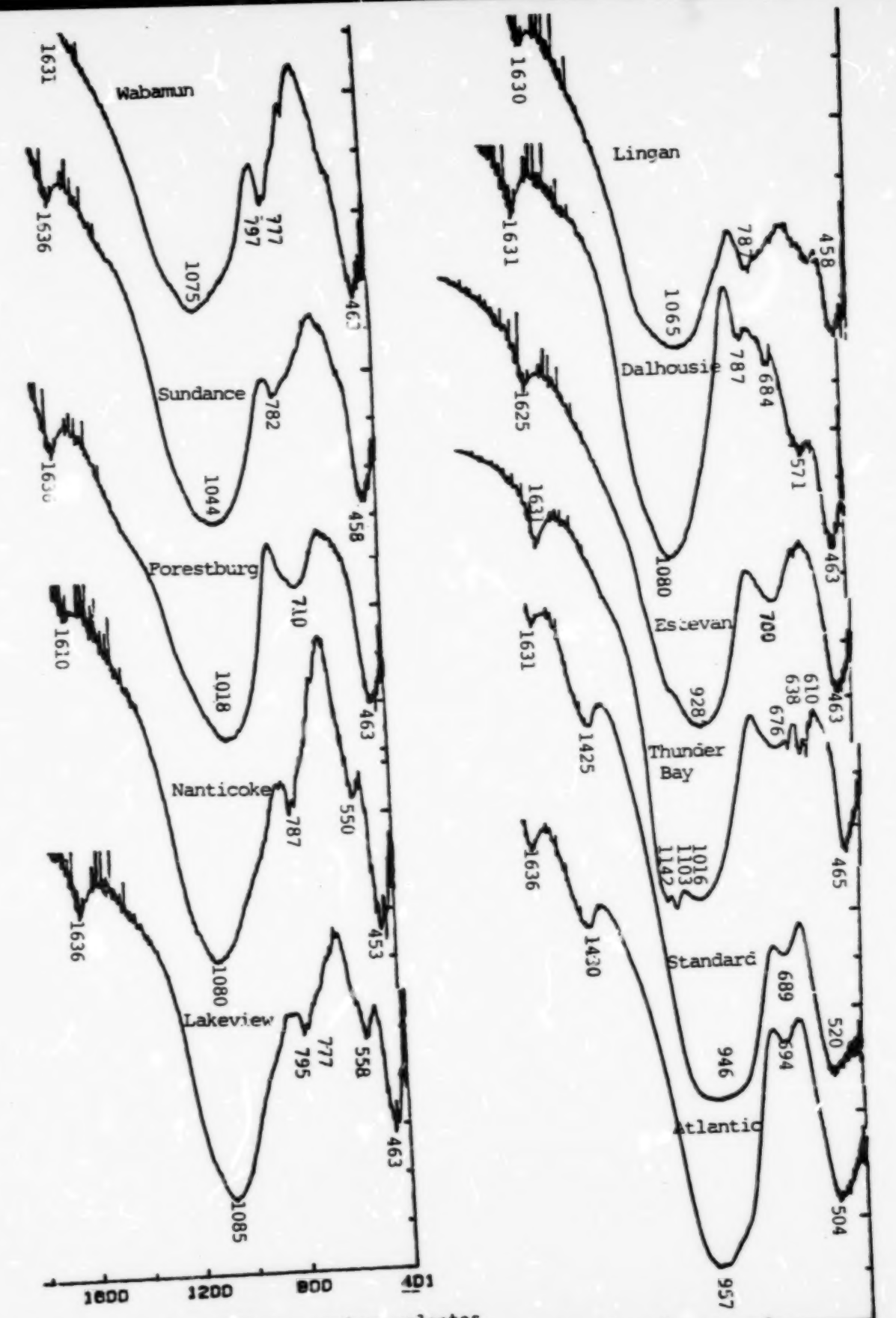
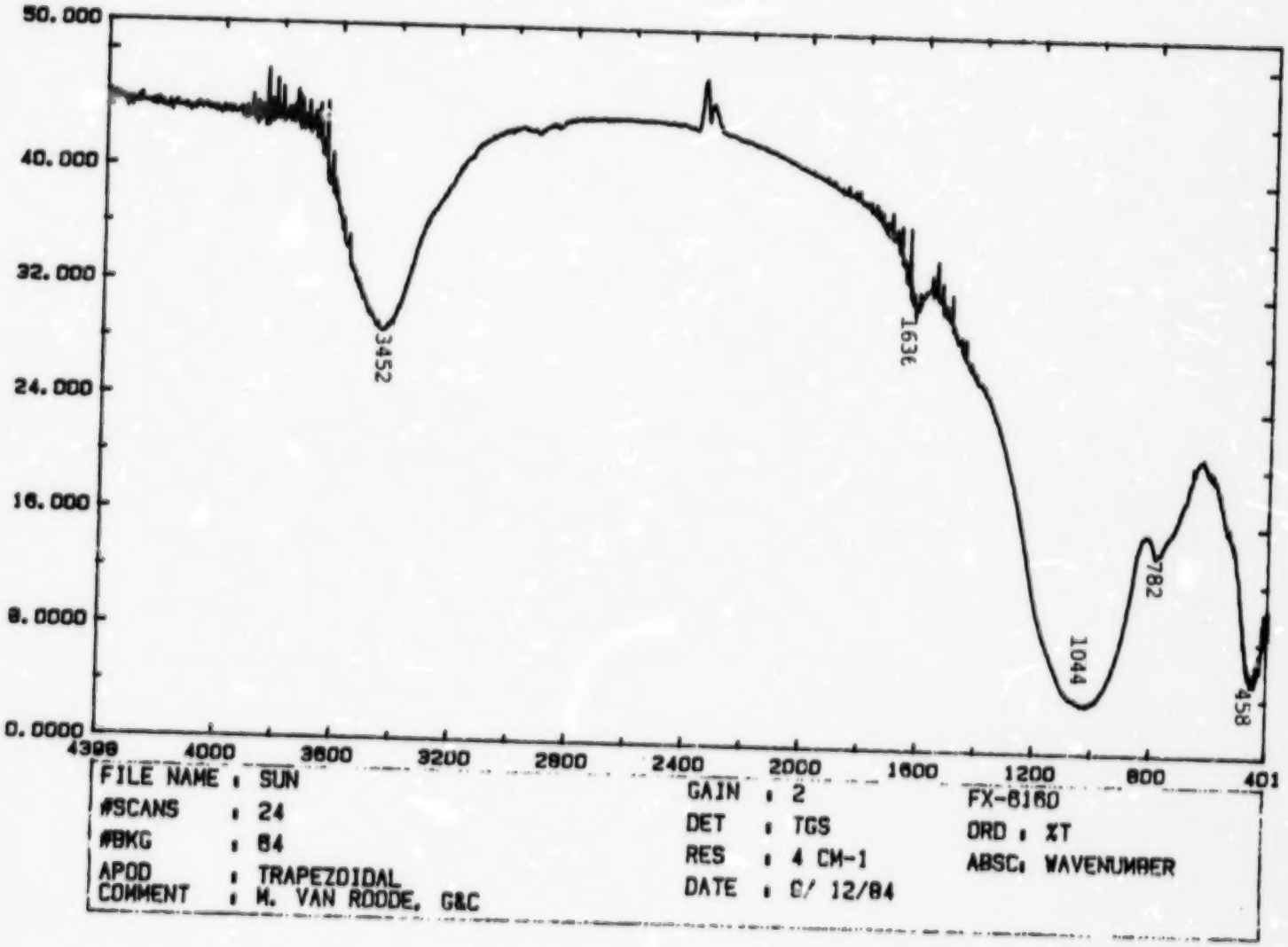


Fig. 25 - Spectres IRTF des cendres volantes et des laitiers

Fig. 26 - Spectre IRTF de la cendre volante de Sundance dans l'intervalle 4 000-400 cm-1



ANNEXE A

VERRES EXPÉRIMENTAUX POUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X

ANNEXE A – VERRES EXPÉRIMENTAUX POUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Une série de verres synthétiques appartenant à la catégorie Na_2O-SiO_2, CaO-SiO_2, Na_2O-CaO-SiO_2, et CaO-Al_2O_3-SiO_2 ont été préparés, pour une étude de diffraction des rayons X, selon l'approche suivante.

Matériaux

On a utilisé comme produits de départ Na_2CO_3, qualité réactive, de la poudre de silice (calibre 240), Al_2O_3 et $CaCO_3$, de qualité <<réactif>>.

Préparation du verre

La préparation des verres synthétiques a été réalisée par mélange humide des produits en vrac dans un mortier en verre. Après séchage à 110°C pendant une heure, ces mélanges ont été fondus dans des creusets en platine.

Les verres de catégorie Na_2O-SiO_2 ont été préparés à l'échelle de 20 g par fusion entre 1 320 et 1 360°C pendant une heure suivie d'une trempe dans l'air sur un plateau en acier inoxydable. Après avoir été broyé et refondu pendant une heure supplémentaire, le verre a été de nouveau soumis à une trempe. Préparé à l'échelle de 20 g, le verre de composition $0{,}5Na_2O/0{,}5SiO_2$ s'est dévitrifié. On l'a donc préparé à l'échelle de 2 g et le creuset contenant le produit fondu a été soumis à une trempe partielle dans l'eau afin d'éviter la dévitrification.

Les verres composés de CaO-SiO_2, CaO-Al_2O_3-SiO_2 et Na_2O-CaO-SiO_2 ont été préparés à l'échelle de 5 g. On a réalisé la fusion à 1 600°C pendant 15 à 30 minutes avant d'effectuer une trempe partielle des creusets en platine dans l'eau froide.

Mesures aux rayons X

Des diagrammes de poudre aux rayons X ont été recueillis pour les échantillons moulus (-75 µm) à l'aide d'un diffractomètre muni d'un goniomètre, avec filtrage au nickel du rayonnement CuK_α à 40 kV et 30 mA.

Préparation de la mélilite et de la merwinite pour les analyses DQRX

La mélilite, qui est une solution solide d'akermanite (C_2MS_2) et de gehlénite (C_2AS), et la merwinite (C_3MS_2) ont été préparées pour servir de mélanges adjuvants dans la préparation des courbes de référence pour les mesures DQRX; nous en décrivons ci-dessous la préparation:

Mélilite:

On a choisi une mélilite composée de 70 % de C_2MS_2 et de 30 % C_2AS, contenant les oxydes suivants:

CaO, 41,0 %; MgO, 10,4 %; Al_2O_3, 11,2 %; et SiO_2, 37,5 %.

$CaCO_3$ and $MgCO_3$ ont servi de sources de CaO et de MgO respectivement. Les produits ont été soigneusement mélangés, passés au broyeur à billes dans l'éthanol pendant quatre heures et calcinés à 1 050°C pendant une nuit. La fusion a duré deux heures à une température de 1 450°C.

On a d'abord tenté d'effectuer la fusion dans des creusets en Pt/30 % Rh mais, étant donné le degré élevé de corrosion observée, notre choix s'est porté par la suite sur des creusets en argile. Un verre partiellement cristallisé a été obtenu par refroidissement des creusets dans le four. Les diagrammes de diffraction RX de la partie cristalline ont montré des pics prononcés correspondant à des intervalles d de 2,87 ($2\theta = 31{,}2$) et 1,76 ($2\theta = 51{,}8$), caractéristiques de la mélilite. Le verre partiellement dévitrifié a été pulvérisé à -75 µm et traité thermiquement pendant une nuit à 1 220°C pour donner un matériau complètement cristallin que le diagramme de diffraction RX a permis d'identifier comme étant la mélilite.

Merwinite:

On a préparé la merwinite en mélangeant les produits de base avec la composition suivante:

CaO, 5,11 %; MgO, 12,3 %; SiO_2, 3,66 %

Là encore, $CaCO_3$ et $MgCO_3$ ont servi de produits de base. On les a passés au broyeur à billes pendant quatre heures dans l'éthanol puis on les a calcinés à 1 050°C pendant une nuit. La fusion a été réalisée à 1 420°C pendant deux heures dans des creusets d'argile. Comme pour la mélilite, on a obtenu un verre partiellement dévitrifié. L'analyse aux rayons X des parties dévitrifiées a montré la présence de merwinite. Le verre a été pulvérisé à -75 µm et traité thermiquement à 1 100°C pendant une nuit pour donner la merwinite, identifiée par son diagramme de diffraction RX.

Réduction de la taille des particules:

La taille des particules de mélilite et de merwinite a été réduite par passage au broyeur à billes pendant quatre jours dans l'éthanol, en présence de corundum. Avant le passage au broyeur à billes, des poudres avaient été préparées par concassage et tamisage pour donner un matériau traversant un tamis de maille 200. Des expériences de sédimentation ont servi à recueillir de fins cristallites. On a recueilli la fraction inférieure à 6 µm parce qu'il n'y avait pas suffisamment de particules de taille inférieure à 5 µm.

Préparation de la cordiérite vitreuse et de la cordiérite-α pour les études de diffraction des rayons X.

La cordiérite ($2MgO.2Al_2O_3$) a été fabriquée à partir des proportions suivantes d'oxydes:

MgO	:	13,78 %
Al_2O_3	:	34,86 %
SiO_2	:	51,36 %

Du carbonate de magnésium, de l'alumine et de la farine de silice, de qualité <<réactif>>, dans des proportions stoechiométriques de 2:2:5 ont été broyés pendant 30 minutes dans l'éthanol dans un broyeur à billes en porcelaine, en présence de corundum. Les poudres sèches ont été chauffées à 1 625°C et trempées pendant 10 minutes dans un moule préchauffé à 600°C. Les barres ont été recuites à 700°C.

La cordiérite-α a été préparée par cristallisation des barreaux de verre à 1 000°C pendant deux jours. On a observé une bonne concordance entre les diagrammes de diffraction RX du polymorphe cristallin et les données publiées.

Préparation des analogues vitreux et redévitrifiés des cendres volantes et des laitiers

Les analogues vitreux et redévitrifiés des cendres volantes et des laitiers ont été préparés pour cette étude.

Le tableau 9 donne les données pertinentes concernant les onze matériaux étudiés.

Les cendres volantes et les laitiers ont été fondus à température de fusion pendant des périodes comprises entre une et deux heures, avant de subir une trempe rapide. On a mesuré les diagrammes de diffraction du verre trempé pour vérifier que la vitrification était complète.

Il n'a pas été possible de vitrifier totalement la cendre volante de Dalhousie, qui a une teneur élevée en oxyde de fer. Deux autres cendres volantes, celles de Nanticoke et celles de Lakeview, ne pouvaient pas non plus être vitrifiées, mais l'on a réussi à obtenir un analogue totalement vitreux de la cendre volante en prolongeant le temps de fusion.

Certains des matériaux ont été coulés en barreaux et recuits à 750°C pendant 16 heures. De ces barres, on a coupé des spécimens de 2 po de long pour mesurer le point de ramollissement dilatométrique (PRD) et le coefficient de dilatation thermique (CDT). Le tableau A1 donne les valeurs de PRD et CDT pour des matériaux sélectionnés.

Les poudres de cendres volantes et de laitiers trempés (-45 µm) ont subi un traitement thermique conformément aux paramètres de nucléation/cristallisation indiqués au tableau 1. On a utilisé les diagrammes de diffraction RX des poudres traitées thermiquement pour vérifier qu'il y avait bien eu dévitrification complète. On a observé un résidu vitreux pour la cendre volante de Lingan, qu'il n'a pas été possible de dévitrifier totalement, même en prolongeant la cristallisation.

Tableau A1 - Paramètres de nucléation/cristallisation*

Provenance	Point de fusion (°C)	PRD (°C)	CDT (cm/cm/°C)	Nucléation (°C/h)	Cristallisation (°C/h)
Wabamun	1 575	776	-	810/16 h	950/16 h
Sundance	1 575			810/16 h	950/16 h
Forestburg	1 575			810/16 h	950/16 h
Nanticoke	1 575			830/16 h	1 050/4 d
Lakeview	1 575			830/16 h	1 050/4 d
Lingan	1 575	810		870/16 h	950/48 h
Dalhousie	1 550				
Estevan	1 575			810/16 h	950/16 h
Thunder Bay	1 575	773	$6,5 \times 10^{-6}$	830/16 h	930/16 h
Laitier Standard	1 575	777	$7,3 \times 10^{-6}$	830/16 h	950/16 h
Laitier Atlantic	1 575			810/16 h	950/16 h

* PRD: point de ramolissement dilatométrique; CDT: coefficient de dilatation thermique